Ecole Centrale de Nantes

## ÉCOLE DOCTORALE

SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR, GÉOSCIENCE ET ARCHITECTURE

*2013* N° B.U. :

# Thèse de DOCTORAT

Spécialité : GÉNIES DES PROCÉDÉS

Présentée et soutenue publiquement par :

SÉVERINE - PLANTIER

le 23 Octobre 2013
à l'Université de Nantes (Site de gavy), Saint-Nazaire

## PROCÉDÉ DE PRÉTRAITEMENT D'EAU DE MER AVANT OSMOSE INVERSE EN PRÉSENCE D'EFFLORESCENCES ALGALES

## JURY

| | |
|---|---|
| Président : …… | Hervé GALLARD, Professeur, Université de Poitiers |
| Rapporteurs : …….. | Murielle RABILLER-BAUDRY, Professeure, Université de Rennes I |
| | Phillippe MOULIN, Professeur, Aix Marseille Université |
| Examinateurs : …… | Christophe INNOCENT, Chargé de recherche, IEM de Montpellier |
| | Pascal JAOUEN, Professeur, Université de Nantes |
| | Maxime PONTIÉ, Professeur, Université d'Angers |
| | Anthony MASSÉ, Maître de conférences, Université de Nantes |
| | Nour-Eddine SABIRI, Maître de conférence, Université de Nantes |
| Invité : | Laurence LE COQ, Professeur, Ecole des Mînes de Nantes |
| | Jérome LEPARC, Ingénieur, Veolia Environnement Recherche et Innovation |

---

Directeur de thèse : PONTIÉ Maxime
Co-encadrants : MASSÉ Anthony & SABIRI Nour-Eddine

Laboratoire : GEPEA UMR-CNRS 6144, CRTT, 37 boulevard de l'université, 44602, Saint-Nazaire, Cedex

N° ED : 498-287

Ecole Centrale de Nantes

## ÉCOLE DOCTORALE

SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR, GÉOSCIENCE ET ARCHITECTURE

*2013* N° B.U. :

# Thèse de DOCTORAT

Spécialité : GÉNIES DES PROCÉDÉS

Présentée et soutenue publiquement par :

SÉVERINE - PLANTIER

le 23 Octobre 2013
à l'Université de Nantes (Site de gavy), Saint-Nazaire

## PROCÉDÉ DE PRÉTRAITEMENT D'EAU DE MER AVANT OSMOSE INVERSE EN PRÉSENCE D'EFFLORESCENCES ALGALES

## JURY

| | |
|---|---|
| Président : …… | Hervé GALLARD, Professeur, Université de Poitiers |
| Rapporteurs : …….. | Murielle RABILLER-BAUDRY, Professeure, Université de Rennes I |
| | Phillippe MOULIN, Professeur, Aix Marseille Université |
| Examinateurs : …… | Christophe INNOCENT, Chargé de recherche, IEM de Montpellier |
| | Pascal JAOUEN, Professeur, Université de Nantes |
| | Maxime PONTIÉ, Professeur, Université d'Angers |
| | Anthony MASSÉ, Maître de conférences, Université de Nantes |
| | Nour-Eddine SABIRI, Maître de conférence, Université de Nantes |
| Invité : | Laurence LE COQ, Professeur, Ecole des Mînes de Nantes |
| | Jérome LEPARC, Ingénieur, Veolia Environnement Recherche et Innovation |

---

Directeur de thèse : PONTIÉ Maxime
Co-encadrants : MASSÉ Anthony & SABIRI Nour-Eddine

Laboratoire : GEPEA UMR-CNRS 6144, CRTT, 37 boulevard de l'université, 44602, Saint-Nazaire, Cedex

N° ED : 498-287

# REMERCIEMENTS

Je remercie *Jack Legrand*, directeur du laboratoire GEPEA (GEnie des Procédés – Environnement – Agroalimentaire) pour son accueil au sein du laboratoire.

Je remercie tout particulièrement *Pascal Jaouen* , directeur adjoint du GEPEA pour son soutien. Je remercie mon directeur de thèse *Maxime Pontié* et mes deux co-encadrants *Anthony Massé* et *Nour-Eddine Sabiri*, pour la confiance qu'ils m'ont accordé, l'autonomie qu'ils m'ont laissé tout au long de ces 3 années, pour leurs conseils, aides et soutiens.

Je remercie également tous les membres extérieurs de mon jury : *Murielle Rabillier-Baudry*, *Philippe Moulin*, *Hervé Gallard*, *Christophe Innocent* ainsi que les membres invités : *Jérome Leparc* et *Laurence Le Coq* qui ont accepté de juger ce travail et qui ont apporté un regard extérieur précieux.

Je remercie également les membres de mes comités de suivi de thèse : *Murielle Rabiller-Baudry*, *Jérémy Pruvost*, *Patrick Bourseau*, *Dominique Grizeau*, *Pascal Jaouen* et *Gérald Thouand* pour leurs intérêts et leurs implications dans ce sujet et les discussions aussi riches qu'intéressantes qui s'en sont suivies et qui ont permis de grandes avancées dans le projet.

Je remercie l'équipe du laboratoire Phycotoxines de l'IFREMER à Nantes, notamment *Zouher Amzil*, *Véronique Séchet*, *Philippe Truquet* et *Virginie Raimbault*, pour leur accueil au sein de l'équipe, leur gentillesse et leur aide dans la mise en culture de micro-algues.

Merci à *Fabien Creus* (Dow Deutschland) pour nous avoir fourni gracieusement les membranes de nanofiltration NF90, ainsi que *Romain Mallet* et *Rodolphe Perrot* du SCIAM (Angers) pour nous avoir permis d'utiliser des outils comme l'AFM et le MEB.

Je remercie aussi le personnel technique du laboratoire GEPEA *Emmanuel Deschandol* et *Guillaume Roellens* pour leur aide au cours de ces trois années et tout particulièrement *Delphine Kucma* pour son soutien, sa gentillesse ainsi que *Maryse Chaplain-Derouiniot* qui pour toutes ses qualités humaines nous manquent énormément puisqu'elle nous a quitté trop tôt.

Rien n'aurait été possible sans mon entourage que ce soit au laboratoire (amis doctorant, stagiaire ou collègue), au club de sport, au *wakeparc* pour me défouler ou encore plus loin pour décompresser, je n'ai pas de mots assez fort pour dire à quel point leur présence à compter pour moi. Je vais donc me résumer à un grand merci auquel j'espère que vous mesurez toute sa grandeur et valeur. Merci donc aux « anciens »

doctorants ; Arnaud, Benjamin (LG), Sébastien et mon petit Farid, Merci aux jeunes thésards et collègue de bureau que j'ai eu plaisir de cotoyer ; Emilie, Brieuc et Valéria, Merci aux doctorants de la même année, Phuong, Camille (Oui je sais, ce n'est pas totalement vrai mais je te considère comme tel !), Benjamin (M) et Antoine, merci aux stagiaires et collègues de laboratoire; Amandine, JS, Candice, Fabienne, Graziella, Chloé, Esteban, Marion, Laurette et Delphine, merci à mes coachs et amis sportifs pour leur joie, leur bonne humeur leur dynamisme et qui m'ont permis de me défouler et décompresser quand j'en avais besoin; Séb, Sophie, Sarah, Nico, Vivien, Joanne, Amel, et bien sur Vim, merci à mes amis extérieurs pour les bouffées d'oxygène qu'ils m'ont apportés; Ninisse, Eva, Dodo, et the last but not the least Myriam.

Enfin, là encore les mots vont me manquer, mais un immense merci du fond du cœur à ma famille qui me soutien et supporte depuis toujours dans mes choix et sans qui bien sûr je ne serai pas là, merci à mes frères Bruno et Eric, ma belle-sœur Carole, à mon neveu et fillieul Eloan, au nouveau venu Anaël, à ma tante et bien sur mes parents.

*Avec d'infimes gouttes d'eau, des océans se forment. Avec vous, je deviens Docteur.*

Merci à tous

# SOMMAIRE

**INTRODUCTION GENERALE** ..... **1**

**CONTEXTE, ENJEUX ECONOMIQUES** ..... **5**

**CHAPITRE 1: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE** ..... **13**

I. CARACTERISTIQUES DE L'EAU DE MER ..... 14

*I.1. Composition de l'eau de mer en l'abscence de bloom* ..... *14*

I.1.1. Matière inorganique ..... 14

I.1.2. Matière organique naturelle (MON) ..... 15

*I.2. Cas d'efflorescences algales* ..... *23*

I.2.1. Facteurs responsables de l'apparition d'efflorescences algales ..... 24

I.2.2. Conséquences d'apparition des efflorescences algales ..... 26

I.2.3. Les blooms algaux au niveau des usines de dessalement d'eau de mer ..... 27

I.2.4. Conséquence des blooms au niveau de la composition eau de mer ..... 30

II. PROCEDES DE PRETRAITEMENT ET/OU EN REMPLACEMENT DU 1ER ETAGE DE L'OSMOSE INVERSE ..... 31

*II.1. Procédés conventionnels* ..... *32*

II.1.1. Coagulation/floculation/Sédimentation ..... 32

II.1.2. Filtre granulaire ..... 35

*II.2. Procédés non conventionnels dits membranaires* ..... *38*

II.2.1. Conditions opératoires de filtration ..... 40

II.2.2. Mode opératoire de la filtration membranaire ..... 41

II.2.3. Matériaux membranaires et géométries utilisés dans les usines de dessalement ..... 43

II.2.3. Fournisseurs de membranes poreuses pour eau de mer ..... 44

*II.4. La nanofiltration en remplacement du 1er étage d'OI* ..... *46*

II.4.1. Nanofiltration (NF) ..... 46

II.4.2. La NF en remplacement du 1er étage d'OI ..... 47

*II.5. Types de colmatage rencontrés dans les opérations unitaires de la filière de dessalement* ..... *49*

II.5.1. Mécanisme de rétention dans la filtration granulaire ..... 49

II.4.2. Colmatage des procédés membranaires ..... 50

*II.6. Cas des blooms algaux : les procédés de prétraitement et la recherche ?* ..... *53*

II.5.1. Optimisation de l'étape de coagulation/floculation : ..... 54

II.6.2. Procédé de filtration ..... 56

CONCLUSION ..... 57

**CHAPITRE 2 : MATERIEL & METHODES** ..... **59**

- ULTRAFILTRATION ..... 60

*I.1. Membrane d'ultrafiltration utilisée* ..... *60*

*I.2. Pilote de séparation membranaire* ..... *60*

I.2.1. Description détaillée de l'unité de filtration ..... 60

I.2.2. Description du fonctionnement de l'installation ..... 62

I.2.3. Nettoyage de la membrane ..... 64

*I.3. Paramètres de fonctionnement/ Conditions opératoires* ..... *64*

*I.4. Suivi analytique* ..... *65*

*I.5. Détermination du flux, résistance de colmatage total, réversible et résiduel* ..... *68*

I.5.1. Détermination du flux de perméat corrigé à 20°C ..... 68

I.5.2. Détermination des résistances de colmatage : total, réversible et résiduel ..... 69
- FILTRATION SUR SABLE ..... 71
*II.1. Description du pilote de filtration sur sable* ..... *71*
II.1.1. Le pilote de filtration sur sable ..... 71
II.1.2. Description des différents modes de fonctionnement ..... 72
*II.2. Média filtrant* ..... *74*
II.2.1. Sable ..... 74
II.2.2. Anthracite ..... 76
*II.3. Conditions opératoires* ..... *76*
*II.4. Mise en fonctionnement du filtre* ..... *76*
*II.5. Nettoyage du filtre à sable* ..... *77*
*II.6. Suivi analytique* ..... *77*
*II.7. Détermination de l'efficacité et du nombre de particules accumulées dans le filtre au cours du temps* ..... *77*
II.7.1. Détermination de l'efficacité du filtre ..... 77
II.7.2. Détermination du nombre de particules accumulées au cours de la filtration ..... 78
- NANOFILTRATION ..... 78
*III.1. Sélection de la membrane de NF à utiliser en post-traitement de l'opération d'ultrafiltration* ..... *78*
III.1.1. Critères de comparaison des membranes ..... 78
III.1.2. Solutions testées ..... 80
III.1.3. Le logiciel et les paramètres de simulation ..... 80
*III.2. Pilote de filtration NF* ..... *81*
*III.3. Utilisation de la nanofiltration en tant que post-traitement de l'ultrafiltration* ..... *83*
*III.4. Mécanisme de transfert* ..... *83*
*III.5. Autopsie membranaire : étude du colmatage* ..... *84*
III.5.1. Mesure de potentiel d'écoulement trans-membranaire ..... 86
III.5.2. Analyse morphologique des surfaces membranaires ..... 87
III.5.3. Analyse topographique par la mesure de la rugosité de la surface membranaire par microscopie à force atomique (AFM) ..... 87
III.5.4. Mesure de l'angle de contact ..... 88
- DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSES DES EAUX RECONSTITUEES, DES PERMEATS ET DES FILTRATS ..... 89
*IV.1. Paramètres physico-chimiques* ..... *89*
IV.1.1. pH ..... 89
IV.1.2. Conductivité ..... 89
IV.1.3. Chromatographie ionique ..... 89
IV.1.4. Carbone organique total et dissous ..... 90
IV.1.5. Absorbances à 254 nm et teneurs en acides humiques ..... 91
IV.1.6. Turbidité ..... 91
IV.1.7. Matières en suspension (MES) ..... 91
IV.1.8. Pouvoir colmatant ..... 91
*IV.2. Comptage cellulaire des micro-algues* ..... *93*

**CHAPITRE 3 : METHODOLOGIE DE RECONSTITUTION D'UN BLOOM ALGAL ..... 95**

I. SELECTION DE CONSTITUANTS MODELES ..... 97
*I.1. Matières minérales* ..... *97*
I.1.1. Fraction particulaire ..... 97
I.1.2. Fraction dissoute ..... 97
*I.2. Matières organiques naturelles* ..... *98*
I.2.1. Fraction particulaire ..... 98
I.2.2. Fraction dissoute ..... 98
II. RECONSTITUTION D'UNE EAU DE MER SANS MICRO-ALGUES ..... 99
*II.1. Réalisation des solutions « stocks » d'alginates et d'acides humiques dissous* ..... *99*

II.1.1. Solution d'alginates dissous (1L) ..... 100
II.1.2. Solution d'acides humiques dissous ..... 101
*II.2. Elaboration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ..... 102*
*II.3. Caractérisation de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ..... 102*
III. RECONSTITUTION D'UN BLOOM ALGAL ..... 104
*III.1. Sélection d'une micro-algue pertinente ..... 104*
*III.2. Mise en culture d'H.triquetra ..... 107*
*III.3. Elaboration d'une eau de mer simulant un bloom algal ..... 108*
*III.4. Caractérisation de l'eau de mer simulant un bloom algal ..... 108*
CONCLUSION ..... 110

**CHAPITRE 4 : ETUDE DE L'ULTRAFILTRATION COMME PRETRAITEMENT D'EAU DE MER RICHE EN MICRO-ALGUES ..... 111**

I. ETUDE DES CONDITIONS CRITIQUES ..... 112
*I.1. Définition des conditions critiques ..... 112*
*I.2. Méthodologie adoptée pour la détermination des conditions critiques ..... 113*
*I.3. Détermination des conditions critiques pour les différents types d'eaux ultrafiltrées à 100 LMH .. 116*
I.3.1. Evolution de la perméabilité relative pour les différents volumes spécifiques filtrés (25, 50, 75, 100 $L.m^{-2}$) ..... 116
I.3.2. Evolution des résistances de colmatage résiduel pour les différents volumes spécifiques filtrés (25, 50, 75, 100 $L.m^{-2}$) ..... 118
I.3.3. Conclusion ..... 119
*I.4. Sélection des conditions opératoires à tester pour les filtrations de 8h ..... 119*
II. ETUDE DES PERFORMANCES ET DES MECANISMES DE COLMATAGE LORS DE L'ULTRAFILTRATION DE LONGUES DUREES . 120
*II.1. Expérience de filtration avec de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (Edm R) ..... 120*
II.1.1. Etude des performances hydrauliques ..... 120
II.1.2. Etude de la qualité de l'eau produite ..... 125
II.1.3. Evaluation de l'efficacité des rétro-lavages ..... 128
II.1.4. Récapitulatif ..... 132
II.1.5. Mécanisme de colmatage ..... 133
*II.2. Expérience de filtration avec de l'eau de mer reconstituée enrichie en une culture d'H.triquetra à 15 000 ± 2 000 cellules/mL ..... 136*
II.2.1. Etude des performances hydrauliques ..... 136
II.2.2. Etude de la qualité de l'eau produite ..... 141
II.2.3. Evolution de l'efficacité des rétro-lavages ..... 144
II.2.4. Récapitulatif ..... 146
II.2.5. Etude des mécanismes de colmatage ..... 146
*II.3. Expérience de filtration avec de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'H.triquetra ..... 147*
II.3.1. Etude des performances hydrauliques ..... 148
II.3.2. Etude de la qualité de l'eau produite ..... 150
II.3.3. Evaluation de l'efficacité des rétro-lavages ..... 153
II.3.4 Récapitulatif ..... 154
II.3.5. Etude des mécanismes de colmatage ..... 155
CONCLUSION ..... 155

**CHAPITRE 5 : IMPACT D'UN PRETRAITEMENT DE TYPE FILTRATION GRANULAIRE SUR LES PERFORMANCES D'ULTRAFILTRATION DANS LE CAS D'UNE EAU DE MER RECONSTITUEE RICHE EN MICRO-ALGUES (BLOOM ALGAL) ..... 158**

I. ETUDE DES PERFORMANCES DES FILTRES A SABLE (MONOCOUCHE ET BICOUCHE) LORS DE LA FILTRATION D'UN BLOOM ALGAL 159
*I.1. Efficacité des filtres à sable en termes de rétention des particules ..... 160*

*I.2. Nombre de particules accumulées au cours de la filtration dans les FAS* ..... *161*
*I.3. Mécanismes de colmatage des FAS/ Profil de rétention le long des filtres* ..... *162*
I.3.1. Filtre à sable monocouche ..... 162
I.3.2. Filtre à sable bicouche ..... 168
I.3.3 Détermination des diamètres de pores moyens dans les couches d'anthracite et de sable ..... 168
*I.4. Qualité du perméat obtenue* ..... *170*
*I.5. Comparaison des performances des filtres à sable et de l'ultrafiltration* ..... *172*
II. ETUDE DES PERFORMANCES DE L'ULTRAFILTRATION LORS DE LA FILTRATION DE FILTRATS ISSUS DES FILTRES A SABLE MONO ET BICOUCHE ..... 173
*II.1. Etude des performances hydrauliques* ..... *174*
*II.2. Etude de la qualité de l'eau produite* ..... *177*
CONCLUSION ..... 180

**CHAPITRE 6 : UTILISATION DE LA NANOFILTRATION (NF) COMME PRETRAITEMENT DANS LA FILIERE DE DESSALEMENT D'EAU DE MER PAR OSMOSE INVERSE : TRAVAUX PRELIMINAIRES ..... 184**

I. SELECTION DE LA MEMBRANE DE NANOFILTRATION ..... 185
*I.1. Perméabilité à l'eau salée avec du sel INSTANT OCEAN™ à 35 g.L$^{-1}$* ..... *187*
*I.2. Rétention à l'eau salée avec du sel INSTANT OCEAN™ à 35 g.L$^{-1}$* ..... *188*
*I.3. Mécanismes de transfert de matière des membranes de NF étudiées* ..... *189*
*I.4. Choix de la membrane* ..... *191*
II. NANOFILTRATION DE L'EAU DE MER RECONSTITUEE SANS MICRO-ALGUES ET ULTRAFILTREE ..... 192
*II.1. Détermination des paramètres de fonctionnement du pilote de nanofiltration* ..... *193*
*II.3. Qualité du perméat nanofiltré* ..... *195*
*II.3. Etude du colmatage de la membrane NF90* ..... *197*
*II.4. Autopsie membranaire de la NF90 avant et après filtration d'eau de mer reconstituée sans micro-algues* ..... *199*
II.4.1. Analyses morphologiques ..... 199
II.4.2. Analyse topographique ..... 201
II.4.3. Mesures d'angles de contact des membranes ..... 202
II.4.4. Potentiel d'écoulement transmembranaire (PE) ..... 203
CONCLUSION ..... 205

**CONCLUSION GÉNÉRALE ..... 208**

**PERSPECTIVES ..... 212**

**REFERENCES ..... 214**

**ANNEXES ..... 226**

ANNEXE I: RECENSEMENT DES DIFFERENTES ESPECES ALGALES FORMANT DES BLOOMS DANS DIFFERENTES REGIONS ..... 228
ANNEXE II: SYNTHESE DES DIFFERENTES ETUDES MENEES SUR LE COLMATAGE DES MEMBRANES PAR LA MON ..... 232
ANNEXE III: SYNTHESE DES DIFFERENT PROCEDES DE PRETRAITEMENT MIS EN OEUVRE LORS DE BLOOMS ALGAUX ..... 234
ANNEXE IV: PRECODURE DE NETTOYAGE DE LA MEMBRANE D'ULTRAFILTRATION ..... 236
ANNEXE V : PROTOCOLE D'ULTILISATION DU LOGICILE ROSA™ ..... 237
ANNEXE VI : PROTOCOLE DE MESURE DE SDI ..... 240

**VALORISATION SCIENTIFIQUE ..... 242**

# Liste de figures

Figure 1 : Evolution de l'offre et la demande d'eaux potables pour l'année 2005 et 2030 (Source : aquadoc.typepad.com) ..... 5
Figure 2: Evolution de la capacité de production mondiale des usines de dessalement (Maurel 2006, IDA 2010) ..... 6
Figure 3 : Schéma général d'une installation d'usine de dessalement (Maurel, 2006) ..... 6
Figure 4: Types de procédés de dessalement utilisé dans les usines de dessalement d'eau de mer au 1er janvier 2004. (*Maurel, 2006*) ..... 7
Figure 5 : Localisation de quelques usines de dessalement d'eau de mer par osmose inverse dans le monde 8
Figure 6 : Configuration série-production des deux étages d'osmose inverse rencontrée dans les usines de dessalement d'eau de mer par osmose inverse ..... 9
Figure 7 : a) Répartition des causes de baisse de performances des membranes ; b) Répartition des dépôts responsables du colmatage des membranes d'OI d'eau de mer (Maurel, 2001) ..... 10
Figure 8: Structure moléculaire des substances humiques (Stevenson, 1982) ..... 20
Figure 9: Répartition des fractions hydrophiles, hydrophobes et transphiliques dans la MOD (Lee *et al.*,2006) ..... 22
Figure 10 : Schéma de procédé de fractionnement de la matière organique (De Nardi, 2006 ; Lee *et al.*, 2004 ; Huang *et al.*, 2007) ..... 23
Figure 11 Efflorescences de la micro-algue *Noctiluca scintillans*, Leigh, près de Capore Rodney, Nouvelle-Zélande, Credits : C. et M. Godfrey (Photo de gauche). Efflorescence de *Coccolithophores,* côtes bretonnes, France, Credits : J. Descloitres, MODIS Rapid Response Team, NASA/GSFC (Photo de droite) ..... 23
Figure 12 : Représentation du phénomène d'eutrophisation dans un estuaire et la formation d'un bloom .. 25
Figure 13: Filière équipée de procédés de prétraitements conventionnels ..... 32
Figure 14 : Bassin de floculation de l'usine de Tampa Bay, Etats-Unis, 100 000 $m^3$/j ..... 32
Figure 15: Système AquaDaf (Dégremont Technologies) ..... 35
Figure 16 : Schéma de procédé de l'usine de dessalement de Perth en Australie (Bonnelye, 2009). ..... 38
Figure 17 : Filière de prétraitements non conventionnels ..... 39
Figure 18: Schéma de procédé de l'usine de dessalement de Fukuoka, Japon (96 000 $m^3$/j) ..... 39
Figure 19 : Principe de la filtration frontale et tangentielle (Aimar, 2010(b); Techniques de l'ingénieur) ..... 41
Figure 20 : Mise en œuvre d'un rétro-lavage sur une membrane poreuse *(Aimar, 2010(b) ;* Technique de l'ingénieur*)* ..... 42
Figure 21: Différentes géométries membranaires [a) fibres creuses, b) spiralée et c) tubulaire] utilisées dans les modules membranaires de prétraitement (*Remigy et al., 2007* ; Technique de l'ingénieur) ..... 43
Figure 22 : Mode de filtration. a) Interne-Externe. b) Externe-Interne (Pall Corporation) ..... 44
Figure 23 : Mécanismes de colmatage généralement considérés en filtration sur milieu poreux (McDowell-Boyer *et al.*, 1986) ..... 49
Figure 24 : Différents types de colmatages rencontrés lors d'une filtration frontale (Aimar *et al.*, 2010(b)) . 52
Figure 25 : Schéma de l'unité d'ultrafiltration ..... 62
Figure 26 : Description d'une séquence de filtration ..... 62
Figure 27 : Schéma de fonctionnement du pilote lors des essais de filtration ..... 63
Figure 28 : Récapitulatif des conditions opératoires et de prélèvements réalisés pour les expériences d'ultrafiltration ..... 67

Figure 29 : Schéma de la résistance totale en fonction du temps pour deux cycles de filtration – Détermination des résistances de colmatage réversible et résiduel. ..... 70
Figure 30 : Unité de filtration sur sable, laboratoire GEPEA ..... 72
Figure 31 : Sens de circulation du FAS en mode de filtration ..... 73
Figure 32 : Sens de circulation du FAS en mode de rétro-lavage ..... 74
Figure 33 : a) Image des grains de sable obtenue par analyse au microscope à balayage électronique (MEB); b) Distribution granulométrique du sable utilisé ..... 75
Figure 34 : Schéma d'un couplage FAS-UF comme prétraitement dans le cas d'un bloom algal reconstitué . 77
Figure 35 : Schéma de l'installation de nanofiltration ou d'osmose inverse ..... 82
Figure 36 : Schéma de fonctionnement du pilote de NF lors des expériences réalisées ..... 83
Figure 37 : Autopsie du module membranaire. a) Feuillet de deux feuilles de membranes collées deux à deux ; b) Deux feuillets de membranes enroulés autour du tube axiale de récolte de perméat du module .. 85
Figure 38 : Schéma du montage de mesure du potentiel d'écoulement (PE) ..... 87
Figure 39: a) Appareil de mesure d'angle de contact (Laboratoire GEPEA, 2013) b) la plaque qui l'échantillon membranaire, l'aiguille de la seringue et la goutte d'eau ..... 88
Figure 40 : Mouillabilité et Angle de contact suivant le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface solide ..... 89
Figure 41 : COTmètre TOC-L (Shimadzu) (laboratoire GEPEA, 2013) ..... 90
Figure 42: a) Schéma du dispositif de mesure du SDI ; b) Photo du banc de mesure du laboratoire ..... 92
Figure 43 : Détermination du $MFI_{0,45}$ (Schippers and Verdouw, 1980) ..... 93
Figure 44: Appareil Qicpic Lixell, analyseur de matières en suspension et sa cuvette contenant l'échantillon à analyser (laboratoire GEPEA) ..... 93
Figure 45: Schéma pour la réalisation d'1 L de solution stock d'alginates dissous dans de l'eau salée à 35g.$L^{-1}$ ..... 100
Figure 46 : Schéma de réalisation d'2 L de solution stock d'acides humiques dissous dans de l'eau salée 35g.$L^{-1}$ ..... 101
Figure 47 : Distribution de taille de l'eau de mer reconstituée entre 2 et 100 µm ..... 104
Figure 48 : Comparaison du nombre d'apparition des blooms de l'espèce *Cochlodinium sp*. entre avant 1990 et 2011 (Kudela, 2012). Les points représentent la localisation des foyers d'apparitions. ..... 105
Figure 49 : Image MEB d'*A. minutum* (20–23 µm) (gauche) et *H. triquetra* (18–25 µm) (droite). (Photo d'*A. minutum* photo: GEPEA-UMR CNRS 6144 SCIAM Angers 2010; Photo d'*H. triquetra*: CNRC-NRC ISBN 0-660-96057-5) (Castaing *et al.*, 2010) ..... 107
Figure 50 : Réacteur de 100 L de culture d'*H.triquetra,* IFREMER Nantes ..... 107
Figure 51 : Distribution de taille d'un bloom algal reconstitué comparée à la distribution d'une eau de mer reconstituée sans micro-algues ..... 109
Figure 52 : Influence du volume spécifique filtré sur la résistance de colmatage résiduel en filtration frontale et à flux de perméat constant ..... 113
Figure 53 : Correspondance entre la durée des cycles de filtration et le volume spécifique filtré pour un flux de perméat de 100 LMH ..... 113
Figure 54 : Détermination des conditions critiques pour un flux de perméat constant de 100 LMH pour les volumes spécifiques filtrés de 25 et 50 L.$m^{-2}$ ..... 115
Figure 55: Evolution de la perméabilité relative au cours des filtrations de l'eau de mer reconstituée (EdmR, (◆)), l'eau de mer naturelle (Edm N, (▪)) et le bloom reconstitué (Bloom R, (▲)) à un flux de perméat de 100 LMH pour différents volumes spécifiques filtrés; (a) 25L.$m^{-2}$, (b) 50 L.$m^{-2}$, (c) 75 L.$m^{-2}$, (d) 100 L.$m^{-2}$ ..... 117
Figure 56 : Evolution de la résistance de colmatage résiduel moyenne en fonction du volume spécifique filtré à un flux de perméat constant de 100 LMH, pour le bloom reconstitué (Bloom R, (▲)), l'eau de mer naturelle (Edm N, (▪)) et l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (EdmR, (◆)) ..... 118
Figure 57 : Evolution de la résistance totale (membrane + colmatage) au cours des cycles de filtration pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (moyenne sur 4 expériences) ..... 121

Figure 58 : Evolution au cours des cycles de filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues de : .....121
Figure 59 : Evolution au cours des cycles de filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues:.....122
Figure 60 : Composition/valeur des perméats en termes de : a) $SDI_{15}$, b) turbidité, c) COT et d) acides humiques (AH) lors de l'ultrafiltration. Cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (moyenne des résultats réalisés en quadruplat). .....124
Figure 61 : Quantités de COT et d'acides humiques (AH) contenues dans les eaux issues des rétro-lavages lors de la filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues.....128
Figure 62 : Exemple de détermination de l'évolution moyenne de la récupération de carbone organique venant des acides humiques (AH) au cours du cycle de rétro-lavage numéro 1 (BW1) .....130
Figure 63 : Analyses des rétro-lavages fractionnés en termes de a) COT cumulé, b) acides humiques (AH) cumulé et c) turbidité cumulée en fonction du volume cumulé du rétro-lavage. Cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues .....131
Figure 64 : Evolution de la résistance totale (membrane + colmatage) au cours de la filtration. Cas des trois blooms reconstitués ainsi que l'eau de mer reconstituée sans micro-algues .....137
Figure 65 : Evolution pour chaque cycle d'ultrafiltration du bloom R ①.....139
Figure 66 : Composition/Valeurs des perméats en termes de : a) $SDI_{15}$, b) Turbidité, c) COT et d) $UV_{254nm}$ lors de l'ultrafiltration des blooms algaux reconstitués .....144
Figure 67 : Quantité de COT contenues dans les eaux issues des rétro-lavages et leurs absorbances à 254 nm lors de la filtration des différents blooms algaux reconstitués.....144
Figure 68 : Evolution de la masse/valeur recueillie en COT/Turbidité dans les eaux issues des rétro-lavages fractionnés en fonction du volume d'eaux recueillis au cours des rétro-lavages. Cas du bloom R ①.....145
Figure 69 : Evolution de la résistance totale (membrane + colmatage) au cours de l'ultrafiltration d'une eau de mer reconstituée dopée en surnageant d'une culture d'*H triquetra* et d'une eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* (Bloom R ②) .....148
Figure 70 : Evolution pour chaque cycle d'ultrafiltration d'une eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* : .....149
Figure 71 : Composition des perméats en termes de : a) $SDI_{15}$, b) COT (mg/L) et c) $UV_{254nm}$ lors de l'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant d'*H. triquetra*.....151
Figure 72 : Quantité de COT et valeur de l'absorbance à 254 nm dans les eaux issues des rétro-lavages lors de la filtration de l'eau der mer reconstituée sans micro-algues dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*.....153
Figure 73 : Evolution de la masse/valeur recueillie en COT, $UV_{254nm}$ et turbidité dans les eaux issues des rétro-lavages fractionnés en fonction du volume d'eaux recueillies. Cas de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* .....154
Figure 74 : Schéma du couplage filtre à sable-ultrafiltration (FAS-UF) comme prétraitement d'un bloom algal reconstitué .....159
Figure 75: Efficacité du filtre à sable monocouche et bicouche en termes de rétention des micro-algues..161
Figure 76: Nombre de particules accumulées ($N_{acc}$) dans le filtre à sable monocouche (moyenne de 3 essais) et bicouche par rapport au nombre de particules totales entrées ($N_{tot}$) au cours de la filtration.....162
Figure 77: Nombre de micro-algues retenues suivant la profondeur du filtre à sable monocouche pour les suspensions de *Chlorella vulgaris* à 50 000 et 145 000 cellules.$mL^{-1}$.....166
Figure 78:Evolution de la porosité, des différences de pression totale ($\Delta P_{total}$) et du gâteau ($\Delta P_g$) au cours d'une filtration granulaire monocouche. Cas d'un bloom algal d'*H.triquetra* (15 000 ± 2 000 cellules/mL) (T≈ 18-19°C).....167
Figure 79: Détermination des perméabilités des couches de sable et d'anthracite à partir de l'évolution de la chute de pression en fonction de la vitesse superficielle. .....169
Figure 80: Qualité du filtrat obtenu pour le filtre à sable monocouche (◆) et bicouche (■) au cours des filtrations en termes de Turbidité, COT et COD .....170

Figure 81: Distribution de taille des micro-algues dans le filtrat et évolution de la concentration en micro-algues dans le filtrat au cours de la filtration granulaire (FAS monocouche) ..... 172
Figure 82: Evolutions de la résistance total au cours de l'ultrafiltration pour : ..... 174
Figure 83: Evolution au cours de l'ultrafiltration du filtrat issu du filtre à sable bicouche: ..... 176
Figure 84: Qualité des perméats obtenus à l'issu du couplage $FAS_{bicouche}$-UF en termes de : a) $SDI_{15}$ (%/min), b) Turbidité (NTU), c) COT ($mg_C.L^{-1}$) et d) $UV_{254nm}$. Cas du filtrat issu du filtre à sable bicouche ..... 178
Figure 85 : Récapitulatif de la qualité des blooms algaux reconstitués ainsi que des filtrats et perméats obtenus lors des deux couplages FAS (monocouche et bicouche)-UF ..... 183
Figure 86: Rétention des sels en fonction de la pression appliquée pour les NF90, NF200 et NF270 simulées et la membrane NF200 testée expérimentalement pour l'eau salée NaCl (35 $g.L^{-1}$) (a)) et la membrane NF90 testée expérimentalement pour l'eau salée INSTANT OCEAN™ (b)) ..... 188
Figure 87: $C_p=f(1/J_{p(20°C)})$ pour les membranes NF90, NF200, NF270 et SW30 simulées et la NF90 réalisée expérimentalement avec de l'eau salée INSTANT OCEAN™ (35 $g.L^{-1}$) ..... 190
Figure 88 : Schéma d'un étage de nanofiltration et de la place du module simulé ..... 193
Figure 89: Evolution de flux de perméat et du taux de rétention des sels dans le cas de la filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues avec la membrane NF90 ..... 194
Figure 90 : Paramètres de fonctionnement fixes pour la nanofiltration ..... 194
Figure 91: Qualité du perméat obtenue en termes de $SDI_{15}$, COT, Turbidité, $UV_{254nm}$ et teneurs en sels dans le cas de la nanofiltration d'une eau de mer reconstituée sans micro-algue ultrafiltrée avec une membrane NF90. ..... 196
Figure 92: $Jp/Jp_0$ (20°C)= f(t) dans le cas de l'essai de la nanofiltration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée avec la membrane NF90 ..... 197
Figure 93: t/V = f(V) dans le cas de l'essai de la nanofiltration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée avec la membrane NF90. Mesure du $MFI_{NF}$. ..... 198
Figure 94: Analyses au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons, réalisés au SCIAM, Angers (2013) ..... 200
Figure 95: Analyses AFM obtenus pour les différents échantillons de membrane NF90 autopsiée après filtration d'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée ..... 202

# Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison de l'osmose inverse et des procédés thermiques (Danis, 2003) (Aptel, 2006) (Aimar, *et al.*, 2010) ..... 7
Tableau 2 : Exemple de composition minérale pour différentes eaux du globe ..... 14
Tableau 3 : Concentrations et proportions des principales espèces présentes dans une eau de mer de salinité 35 000 mg/L (Copin-Montégut, 1991) ..... 15
Tableau 4 : Exemples de valeurs de COD ..... 19
Tableau 5 : Exemple de distribution en fonction de l'hydrophilie de la MOD pour différentes types d'eaux. 22
Tableau 6 **:** Espèces micro-algues prépondérantes répertoriées, au Moyen-Orient, en Méditerranée, en Australie, aux Etats-Unis, etc. ..... 28
Tableau 7 : Morphologies des espèces micro-algales prépondérantes aux niveaux des usines de dessalement ..... 29
Tableau 8 : Valeur de COD obtenues pour différents blooms reconstitués au laboratoire GEPEA ..... 30
Tableau 9 : Paramètres clés pour l'étape de coagulation/floculation (Voutchkov, 2010) ..... 33
Tableau 10 : Paramètres clés de l'étape de sédimentation ..... 33
Tableau 11 : Paramètres de dimensionnement de l'étape de flottation ..... 34
Tableau 12 Caractéristiques des filtres à sable $1^{er}$ et $2^{ème}$ étages (Voutchkov, 2010) ..... 36
Tableau 13 : Exemple d'usines de dessalement avec des filtres à sables comme prétraitement (Voutchkov, 2010) ..... 37
Tableau 14 : Conditions opératoires adoptées sur quelques usines de dessalement avec des membranes comme prétraitement ..... 40
Tableau 15 : Synthèse des fournisseurs de membranes, leur membranes et caractéristiques utilisés dans les usines de dessalement (Pearce, 2007) ..... 45
Tableau 16 : Stratégies de prétraitement en fonction de la qualité de l'eau brute ..... 46
Tableau 17 : Avantages de la nanofiltration en traitement de l'eau ..... 48
Tableau 18 : Détermination du type de rétention mécanique prédominante en fonction de la détermination du rapport $d_g/d_p$ ..... 50
Tableau 19 : Différents types de colmatage et mécanismes associés pour des membranes poreuses ou denses (Moonkhum *et al.*, 2010) ..... 52
Tableau 20 : Conditions opératoires de filtration/rétro-lavage ..... 65
Tableau 21 : Composition chimique du sable utilisé comme média filtrant ..... 75
Tableau 22 : Caractéristiques granulométriques du sable employé ..... 76
Tableau 23 : Teneurs en sels ($mg.L^{-1}$) d'une solution de sels marins INSTANT OCEAN à $35g.L^{-1}$ et une eau de mer de référence (Copin montégut, 2002) ..... 80
Tableau 24 : Paramètres d'entrée définis pour la simulation d'un module de nanofiltration spiralée ..... 81
Tableau 25 : Composition moyenne d'une eau de mer réelle (en l'absence de bloom algal) ..... 96
Tableau 26 : Teneurs en sels ($mg.L^{-1}$) d'une solution de sels de Guérande à 35g/L (SG), d'une solution de sels marins à 35 $g.L^{-1}$ (SM), de l'eau de mer de référence (Edm Ref) et de l'eau de mer du Croisic (Edm du Croisic)* ..... 98
Tableau 27 : Composition de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ..... 99
Tableau 28 : Caractéristiques moyennes de l'eau de mer reconstituée réalisées sur 6 reconstitutions comparée à une gamme de valeurs pour l'eau de mer naturelle établiesavec 6 eau de mer naturelle dans

différents endroits du monde (Gaid et al., 2007 ; Leparc et al., 2007 ; Petry et al., 2007 ; Copin-Montégut, 1991) ..... 102
Tableau 29 : Valeurs de COD et COT pour chaque solution réalisée. Détermination de l'apport en COD de chaque constituant de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ..... 103
Tableau 30 : Caractéristiques de *Cochlodinium polykrikoides* ..... 105
Tableau 31 : Caractéristiques d'*Alexandrium minutum* ..... 106
Tableau 32 : Caractéristiques moyennes d'un bloom algal reconstitué réalisées sur 6 reconstitutions ..... 109
Tableau 33 : Caractéristiques des 3 blooms reconstitués ..... 136
Tableau 34 : Caractéristiques moyennes des perméats de filtration du bloom R ① et de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (Edm R) ..... 142
Tableau 35 : Caractéristiques de l'eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* (Bloom R ②) et de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* ..... 148
Tableau 36 : Caractéristiques moyennes du perméat issu de l'ultrafiltration pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* et le bloom R ② ..... 152
Tableau 37 : Caractéristiques moyennes du perméat pour les eaux de mer reconstituée sans micro-algue, enrichie en culture d'*H.triquetra* (cas bloom R ① et R ②) et dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*. ..... 156
Tableau 38 : Caractéristiques des 2 blooms reconstitués utilisés en alimentation des filtres à sable monocouche et bicouche ..... 160
Tableau 39: Taux de rétention (%) des filtrations granulaires monocouche et bicouche lors de la filtration d'un bloom algal d'*H.triquetra* (15 000 ± 2 000 cellules.mL$^{-1}$) ..... 171
Tableau 40 : Taux de rétention (%) obtenus pour les FAS monocouche et bicouche, et l'ultrafiltration lors de la filtration d'un bloom algal reconstitué d'*H.triquetra* (15 000 ± 2 000 cellules.mL$^{-1}$) ..... 173
Tableau 41 : Caractéristiques des filtrats issus des filtres à sable (monocouche et bicouche) et servant d'alimentation à l'ultrafiltration ..... 173
Tableau 42 : Composition des filtrats des FASmonocouches et bicouche et des perméats des $FAS_{monocouche}$-UF et $FAS_{bicouche}$-UF ..... 179
Tableau 43: Perméabilité déterminée pour les trois membranes NF90, NF200 et NF270 simulées, les membranes NF90 et NF200 testées expérimentalement pour une solution de NaCl et une solution INSTANT OCEAN™ à 35g.L$^{-1}$ ..... 187
Tableau 44: Valeurs de $C_{conv}$ et $J_{diff}$ obtenues pour les membranes testées pour les deux types d'eaux salées à 35 g.L$^{-1}$ ..... 190
Tableau 45: Récaptitulatif des valeurs en alimentation, dans le perméat ainsi que les taux de rétention pour l'essai de nanofiltration NF90 d'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée ..... 196
Tableau 46: Mesure d'angle de contact obtenu pour les différents échantillons de NF90 analysés ..... 203
Tableau 47: Potentiel d'écoulement transmembranaire obtenu pour les différents échantillons de NF90 analysés (KCl $10^{-3}$ M, pH=6,5, T= 20°C) ..... 203

# Introduction générale

Face aux besoins en eau qui ne cessent d'augmenter et à la ressource qui est limitée, l'accès à l'eau douce est un enjeu majeur sur Terre pour les décennies à venir. Il est donc nécessaire de trouver des solutions pour pallier la pénurie potentielle.

L'eau de mer couvre environ 98 % de l'eau disponible sur Terre, son dessalement est une solution de plus en plus utilisée pour répondre en partie à la raréfaction de l'eau qui concerne plusieurs régions du monde.

Le dessalement membranaire par osmose inverse (OI) fait partie des différents procédés mis en œuvre pour produire de l'eau douce. La majorité des usines (> 51 % des installations mondiales) emploient cette technique qui continue de se développer. Toutefois, le colmatage des membranes demeure une contrainte majeure dans ce domaine en entrainant une chute de productivité et une limitation de leur durée de vie. Pour remédier à ce problème, des prétraitements (conventionnels ou membranaires) sont nécessaires et représentent une étape clé du dessalement d'eau de mer. Les procédés actuels permettent de fournir une eau de bonne qualité en entrée des membranes d'OI. Cependant, des dysfonctionnements sont rencontrés dans les filières de dessalement au niveau des procédés de prétraitement lors de l'apparition d'efflorescences algales (ou blooms algaux). En raison de causes naturelles et de causes liées aux activités humaines, les blooms algaux apparaissent de plus en plus fréquemment pour des durées de plus en plus longues sur le littoral. La présence des blooms au niveau des usines de dessalement augmente la teneur en matières organiques naturelles dans l'eau de mer brute. Ceci entraîne un colmatage sévère des étapes de prétraitement (filtres à sable, membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration et la nanofiltration) et réduit ainsi leurs performances.

L'objectif de ce travail de thèse est, dans un premier temps, de comprendre les mécanismes de colmatage des membranes d'ultrafiltration (UF), de proposer ensuite une filière de prétraitement d'une eau de mer en présence de micro-algues, constituée successivement d'une filtration granulaire, d'une ultrafiltration et d'une nanofiltration.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui permettra :

- de déterminer les constituants majeurs d'une eau de mer naturelle en l'absence de bloom algal
- d'identifier les micro-algues universelles problématiques aux niveaux des usines de dessalement d'eau de mer
- de présenter les prétraitements existants dans les usines de dessalement d'eau de mer
- de référencer les différents types de mécanismes de colmatage rencontrés dans les opérations unitaires utilisées en prétraitement d'eau de mer
- d'établir une méthodologie de travail

Le deuxième chapitre concerne la présentation du matériel et des méthodes, notamment analytiques mis en œuvre dans cette étude.

Le troisième chapitre est dédié à la reconstitution d'une efflorescence algale à l'échelle du laboratoire. Afin de maîtriser la composition de la suspension d'alimentation des procédés de filtration étudiés dans cette thèse, une eau de mer synthétique exempte de micro-algues a tout d'abord été spécialement élaborée. Ses caractéristiques sont proches de celles des eaux de mer naturelles en termes de composition, concentration et granulométrie. On s'intéressera également dans ce chapitre à la sélection pertinente d'une micro-algue sur le littoral atlantique, *Heterocapsa triquetra*, qui une fois mise en culture, constituera le dernier élément ajouté à l'eau de mer reconstituée, dans le but de simuler une efflorescence algale.

Le quatrième chapitre regroupe les principaux résultats expérimentaux obtenus lors de l'ultrafiltration frontale à flux de perméat constant. Le module membranaire utilisé est composé de fibres creuses en PVDF et la filtration est réalisée de l'extérieur vers l'intérieur des fibres. Les conditions critiques de l'ultrafiltration d'eau de mer naturelle, d'eau de mer reconstituée sans micro-algues ou enrichie en culture d'*H.triquetra* ont été déterminées afin d'étudier des filtrations de plus longues durées (8 h). Au cours de ces dernières, trois eaux de mer reconstituées ont été testées : une eau de mer reconstituée sans micro-algues, une eau de mer enrichie en culture d'*H.triquetra* et une eau de mer enrichie en surnageant de culture d'*H .triquetra*. Les mécanismes de colmatages et de rétention ont alors pu être étudiés. Cette partie a également permis une identification des espèces colmatantes, l'évaluation des performances hydrauliques et la caractérisation les eaux produites (perméat) pour chaque eau filtrée.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la mise en place d'un prétraitement en amont de l'étape d'ultrafiltration. Ce prétraitement, de type filtration granulaire, a

pour but de limiter le colmatage engendré sur la membrane lors des filtrations de longues durées. Un filtre à sable monocouche ainsi qu'un filtre à sable bicouche, composé d'une couche supérieure d'anthracite déposée sur une couche de sable, ont été comparés et couplés avec l'étape d'ultrafiltration. Une eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* a ainsi été filtrée. Les performances des filtres granulaires et du couplage de ces différentes opérations unitaires ont été étudiés.

Enfin, le sixième chapitre s'intéresse à la mise en place d'une étape de nanofiltration comme post-traitement de l'UF, en remplacement d'un 1$^{er}$ étage d'OI. Dans un premier temps, pour réaliser cette étude, une comparaison de membranes de nanofilftration a été réalisée par un logiciel de simulation commercial et confrontés à des expériences pilotes. Ceci de manière à sélectionner une membrane la plus perméable à l'eau de mer et présentant de bonnes rétentions vis-à-vis des sels et de la matière organique. Les paramètres de fonctionnement ont ensuite été définis expérimentalement avant de procéder à la nanofiltration d'une eau de mer reconstituée sans micro-algues préalablement ultrafiltrée. Pour approfondir la compréhension du colmatage de la membrane de nanofiltration, des autopsies membranaires ont été réalisées sur la membrane utilisée.

# Contexte, Enjeux économiques

La croissance économique et démographique de notre planète a pour conséquence une consommation importante sur l'ensemble de ressources naturelles. Avec des besoins en constante augmentation, les ressources en eau douce deviennent limitées. Ainsi les estimations pour 2030 montrent que les ressources actuelles (eaux souterraines, de surface, etc..) ne seront pas suffisantes pour répondre à la demande (*Figure 1*). Ce phénomène est déjà présent et sera d'autant plus marqué dans les zones arides qui sont déjà en pénurie d'eau.

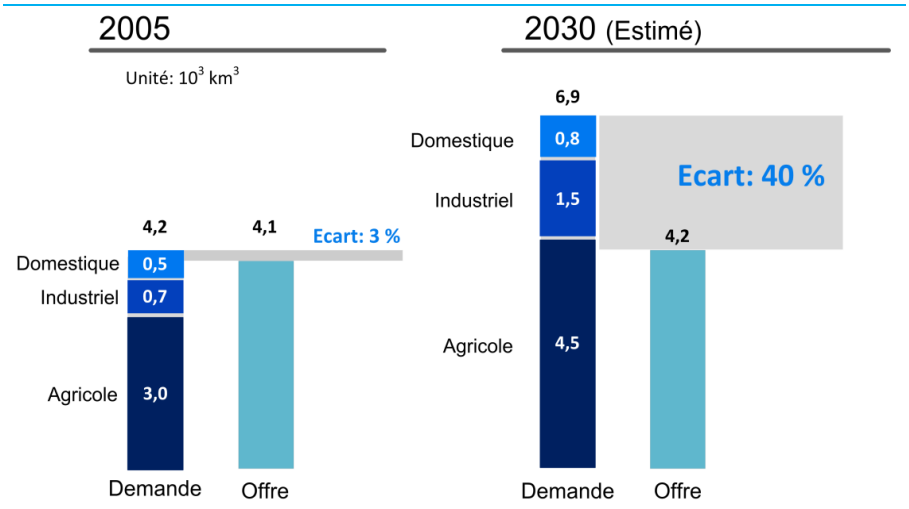



Figure 1 : Evolution de l'offre et la demande d'eaux potables pour l'année 2005 et 2030 (Source : aquadoc.typepad.com)

L'eau de mer constitue 96 % des ressources en eau. Le dessalement d'eau de mer est donc apparu depuis quelques décennies comme une alternative à exploiter par les industriels. Ce procédé alimente plus de 200 millions d'habitants, et contribue à la production mondiale d'eau potable de plus de 1% (*Fievrez et al., 2009*). Les procédés de dessalement sont de plus en plus souvent mis en œuvre, pour faire face à la demande en eau croissante, dans certaines parties du monde. En 2010, la capacité de production mondiale des usines de dessalement est d'environ 78 millions de $m^3$ par jour et il est estimé qu'elle doublera en l'espace de seulement 6 ans (*Figure 2*). Elle devrait dépasser les 120 millions en 2016.

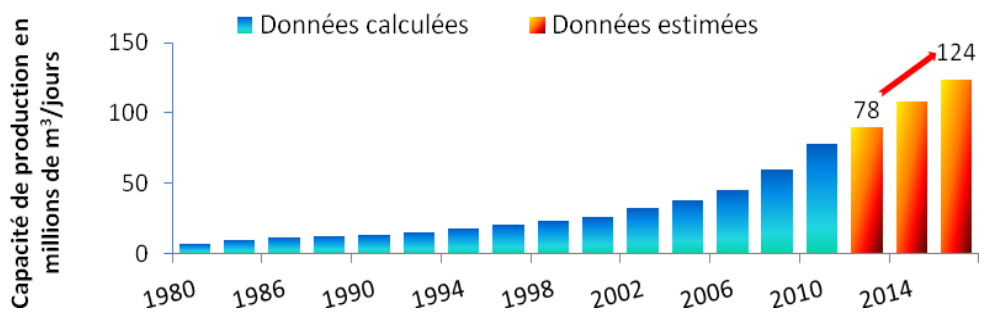



Figure 2: Evolution de la capacité de production mondiale des usines de dessalement (Maurel 2006, IDA 2010)

La filière de traitement d'une usine de dessalement d'eau de mer est constituée de 4 postes : prise d'eau de mer (puits côtier ou eaux de surface), prétraitement, procédé de dessalement, post-traitement (*Maurel, 2006*) (*Figure 3*).

Figure 3 : Schéma général d'une installation d'usine de dessalement (Maurel, 2006)

Il existe plusieurs types de procédés de dessalement qui sont regroupés dans 3 grandes familles :

- procédés dits à changement de phase : évaporation, congélation
- procédés de perméation sélective à travers une membrane : électrodialyse, piezodialyse, osmose inverse, thermo-osmose
- procédés chimiques : échange d'ions, extraction par solvant

Parmi ces procédés, deux grandes technologies sont utilisées actuellement: le procédé d'osmose inverse qui représente la plus grande part du marché des procédés utilisés et le procédé de distillation qui en représente 44% (*Figure 4*).

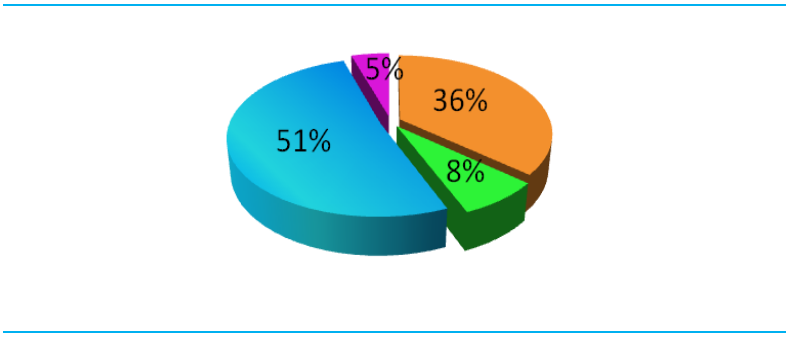



Figure 4: Types de procédés de dessalement utilisé dans les usines de dessalement d'eau de mer au 1er janvier 2004. (*Maurel, 2006*)

Le procédé d'osmose inverse présente plusieurs avantages comparé aux procédés de distillation. En effet il a la particularité de pouvoir traîter des eaux ayant une plus forte salinité qu'en distillation. De plus, la consommation énergétique est faible ce qui rend les usines de dessalement d'eau de mer par osmose inverse plus rentable que les usines fonctionnant avec le procédé de distillation, pour des capacités de productions importantes (*Tableau 1)*. Cependant, l'osmose inverse nécessite des lourdes étapes de prétraitements afin d'obtenir une eau de qualité suffisante pour éviter un colmatage trop important de la membrane. Le choix entre les deux procédés thermiques (multi-flash ou multi effect), et l'osmose inverse dépend essentiellement des coûts énergétiques, de la qualité de l'eau brute à traiter ou de l'eau dessalée à obtenir et de la capacité de production de l'usine (Gaid *et al.*, 2007*)*.

Tableau 1 : Comparaison de l'osmose inverse et des procédés thermiques (Danis, 2003) (Aptel, 2006) (Aimar, *et al.*, 2010)

| | **Osmose inverse** | **Distillation** |
|---|---|---|
| Salinité de la production | ± 500 ppm | 1 à 50 ppm |
| Indépendance de la salinité | Oui | Non |
| Récupération de chaleur | Non | Envisageable |
| Prétraitements de l'eau de mer | Importants | Faibles |
| Corrosion des matériaux | Non | Oui |
| Gaz incondensables | Non | Oui |
| Formation de tartre | Oui | Oui |
| Biofouling | Oui | Non |
| Modularité, adaptabilité du débit de production | Importante | Nulle |
| Température de fonctionnement | Ambiante 4 à 40 °C | Haute > 100 °C |
| Consommation énergétique | Faible < 5kWh/m³ | Importante 20 kWh/m³ minimum |
| Sensibilité au chlore | Importante | Nulle |
| Production d'un concentrat pouvant être nuisible pour l'environnement | Oui, production d'une saumure pouvant contenir des antitartres par exemple | Idem |

Les principales usines de dessalement par osmose inverse sont localisées actuellement dans les régions arides. Dans ces zones, les ressources en eau y sont limitées et les usines de dessalement représentent presque leur seule source d'eau potable. Ces régions, sont les pays du Moyen-Orient, l'Australie, le pourtour Méditerranéen (Espagne, Algérie, Israel, etc.), la côte ouest des Etats-Unis, et la Floride. Plus de 1500 usines de dessalement d'eau de mer fonctionnent par osmose inverse. L'une des plus grandes usines est actuellement l'usine de Melbourne (Australie) avec une capacité de production d'eau potable de 450 000 $m^3$ d'eau par jour. Quelques usines de dessalement par osmose inverse sont présentées à la *Figure 5*, dont les principales usines sont ; Melbourne, Ashkelon, Tampa Bay, Perth, Fujairah, Barcelone, etc.

1 : Melbourne, Australie, 450 000 $m^3$/jour
2 : Ashkelon, Israel, 320 000 $m^3$/jour
3 : Carlsbad, US, 230 000 $m^3$/jour
4 : Barcelone, Espagne, 200 000 $m^3$/jour
5 : Perth, Australie, 140 000 $m^3$/jour
6 : Tuas, Singapour, 136 800 $m^3$/jour
7 : Fujairah, Emirats Arabes Unis, 136 500 $m^3$/jour
8 : Golden Coast, Australie, 125 000 $m^3$/jour
9 : Sydney, Australia, 125 000 $m^3$/jour
10 : Tampa bay, US, 95 000 $m^3$/jour
11 : Sur, Oman, 80 200 $m^3$/jour
12 : Fukuaka, Japon, 50 000 $m^3$/jour
13 : El Coloso, Chili, 45 400 $m^3$/jour
14: Ghar lapsi, Malte, 20 000 $m^3$/jour
15: Jeddah, Arabie Saoudite, 7 570 $m^3$/jour
16: Water Port, Gibraltar, Espagne, 2 000 $m^3$/jour
17: Glen Rocky, Gibraltar, Espagne, 1 400 $m^3$/jour
18: El segundo, US, 455 $m^3$/jour

Figure 5 : Localisation de quelques usines de dessalement d'eau de mer par osmose inverse dans le monde

Les usines de dessalement d'eau de mer par osmose inverse sont généralement constituées de deux étages en série de configuration « série – production » (Aptel, 2006; Leparc, 2010). Chaque étage est composé de plusieurs tubes de pression, contenant eux-mêmes plusieurs membranes d'osmose inverse, placés en parallèles, afin de satisfaire les besoins de production des usines de dessalement. Deux grands types de configuration existent pour le dessalement par osmose inverse. La première, la configuration « série-rejet » est utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres ou pour le traitement d'eaux de surface. Le but consiste à alimenter chaque étage d'osmose inverse par le rejet du précédent (sauf le premier étage qui est alimenté par l'eau brute). L'avantage de cette configuration est le maintien d'une bonne hydraulique interne à chaque module tout en obtenant une conversion élevée (95 %). Le taux de conversion est défini comme étant le rapport du débit d'eau en sortie de l'osmose inverse et le débit d'entrée.

La deuxième, la configuration « série-production » favorise, quand à elle la rétention des sels (> 98 %) au détriment de la conversion (<50 %). Chaque étage n'est plus alimenté par le rejet de l'étage précédent mais par le perméat (*Figure 6*). Cette configuration est utilisée lorsque l'alimentation a une forte salinité, donc dans le cas de l'eau de mer et lorsque le perméat doit avoir une salinité faible pour répondre au cahier des charges d'une eau destinée à la consommation humaine (TDS < 1 g/L) (Leparc, 2010).

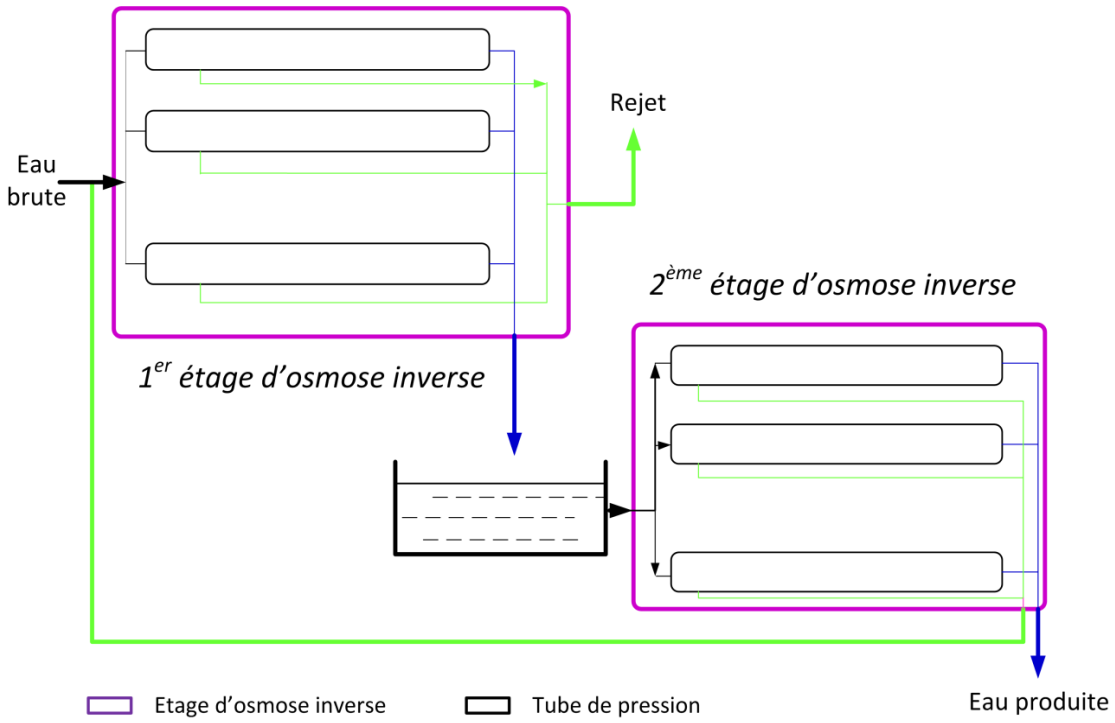



Figure 6 : Configuration série-production des deux étages d'osmose inverse rencontrée dans les usines de dessalement d'eau de mer par osmose inverse

Le principal inconvénient du procédé d'osmose inverse c'est la grande sensibilité au colmatage de la membrane. Le colmatage, est un dépôt de matières qui a lieu au niveau de la membrane et qui entraîne une baisse de sa perméabilité. Les performances d'une membrane d'osmose inverse diminuent donc lentement au cours du temps entraînant leur remplacement lorsque la qualité du perméat dépasse une certaine salinité. La durée de vie des membranes pour la filtration d'eau de mer a été améliorée, de 2 à 3 ans il y a quelques années, est actuellement supérieure à 5 ans. Le taux de renouvellement annuel est donc compris entre 10 et 20 %. Bien que les matériaux des membranes aient évolué ces dernières années permettant de limiter leur colmatage, ce dernier reste le facteur principal limitant le développement des usines de dessalement par osmose inverse (*Figure 7 a*)).

Les composés à l'origine du colmatage des membranes peuvent être des particules en suspensions, des colloïdes, des sels minéraux (Entartrage), de la matière organique naturelle ainsi que des micro-organismes (Bactéries, micro-algues, ...) présents dans l'eau de mer à dessaler. Les micro-organismes et la matière organique excrétée par ceux-ci (polysaccharides, protéines,..) sont regroupés sous le terme de biocolmatage (ou biofouling). Ce dernier induit le colmatage le plus important sur les membranes (*Figure 7* b))

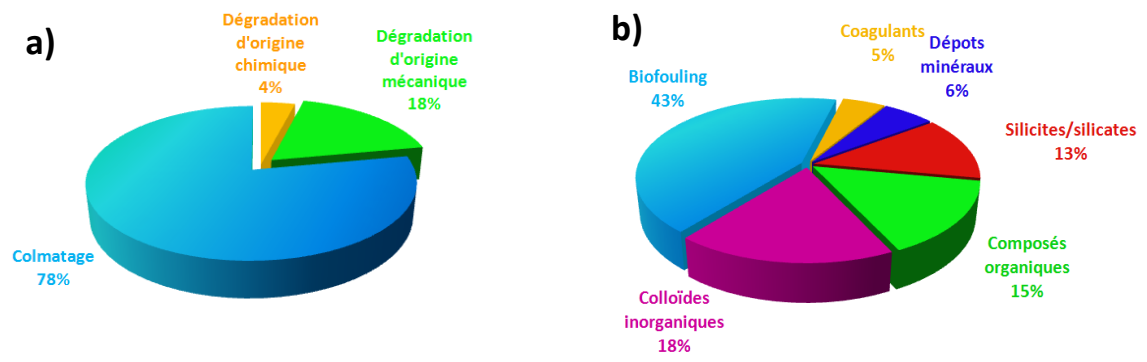



Figure 7 : a) Répartition des causes de baisse de performances des membranes ; b) Répartition des dépôts responsables du colmatage des membranes d'OI d'eau de mer (Maurel, 2001)

Afin d'éviter ou de limiter le colmatage des modules d'osmose inverse ou de nanofiltration lors de l'étape de dessalement pur, il est mis en place dans les usines des étapes de prétraitement.

Les conséquences du colmatage sur le fonctionnement d'une unité de dessalement sont importantes et diverses (*Maurel, 2006*) :

-augmentation de la perte de charge par suite de la diminution des sections de passage de l'eau à traiter

-entartrage par suite d'une augmentation localisée de la concentration en sels de l'eau à traiter

-attaque chimique éventuelle des métaux (corrosion) ou des membranes (acétate de cellulose) par des composés acides produits par les bactéries (acides organiques en général)

-diminution du flux de perméat, ce qui provoque l'augmentation de la pression transmembranaire de travail afin de maintenir un flux de perméat constant

- augmentation des fréquences des nettoyages chimiques, des quantités d'agents chimiques utilisés

- diminution de la durée de vie des membranes

Tous ces impacts ont des conséquences économiques, puisqu'ils entraînent une augmentation des coûts de production, de maintenance, ce qui se traduit par une hausse du prix de l'eau en sortie de l'usine et donc pour le consommateur. Il est primordial pour les industriels de limiter les coûts et par conséquent de trouver des solutions pour réduire le colmatage des membranes.

# Chapitre 1: Synthèse bibliographique

# I. Caractéristiques de l'eau de mer

L'eau de mer est constituée à 96 % d'eau et les 4 % restant représentent les matières en suspension et les matières dissoutes dans l'eau. La majorité de ces composés dissous sont des sels qui représentent la matrice inorganiques de l'eau de mer et seulement 0,002 à 0,004 % des matières dissoutes représentent la fraction organique.

## I.1. Composition de l'eau de mer en l'abscence de bloom

### I.1.1. Matière inorganique

#### *I.1.1.1. Matière inorganique dissoute*

La teneur en sels (composés inorganiques) présents dans les mers ouvertes sur les masses océaniques (Atlantique, Manche, Mer du Nord, Pacifique) est de l'ordre de 35 g/L. Cette valeur est considérée comme la salinité standard de l'eau de mer (*Maurel 2006*). Toutefois des variations de la salinité existent, particulièrement dans le cas des mers fermées ou peu ouvertes sur les masses océaniques, et peuvent aller d'une teneur en sel de 7 g/L (Mer baltique) à 270 g/L (Mer morte). L'ordre de grandeur moyen de la salinité totale d'une eau de mer se trouve généralement entre 25-45 g/L. Si la teneur globale en sels fluctue suivant la localisation des eaux sur le globe, ces dernières contiennent les mêmes constituants et dans des proportions identiques (*Tableau 2*)

Tableau 2 : Exemple de composition minérale pour différentes eaux du globe

| | **Mer Méditerranée** Gibraltar[a] | | **Mer Méditerranée** Toulon[b] | | **Golf Persique**[b] | | **Golf d'Oman**[b] | | **Océan Pacifique** Chili[c] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *mg/L* | *%* | *mg/L* | *%* | *mg/L* | *%* | *mg/L* | *%* | *mg/L* | *%* |
| $Na^+$ | 10 945 | 29,4 | 12 000 | 30,5 | 13 600 | 31,4 | 14000 | 31 | 11 100 | 31 |
| $K^+$ | 410 | 1,1 | 535 | 1,4 | 610 | 1,4 | 640 | 1 | 390 | 1 |
| $Ca^{2+}$ | 441 | 1,2 | 555 | 1,4 | 535 | 1,2 | 605 | 1 | 435 | 1 |
| $Mg^{2+}$ | 1 371 | 3,7 | 1475 | 3,8 | 1615 | 3,7 | 1635 | 4 | 1 340 | 4 |
| $Cl^-$ | 20 900 | 56,1 | 22 000 | 56,0 | 24250 | 56,0 | 25250 | 56 | 19 600,0 | 54 |
| $Br^-$ | 69 | 0,2 | 56 | 0,1 | | | | | 62 | 0 |
| $HCO_3^-$ | 161 | 0,4 | 131 | 0,3 | 122,5 | 0,3 | 122,5 | 0 | 152,5 | 0 |
| $SO_4^{2-}$ | 2 965 | 8,0 | 2535 | 6,5 | 2600 | 6,0 | 2700 | 6 | 2 930 | 8 |
| **TOTAL** | 37 264 | | 39 288 | | 43 334 | | 44 954 | | 36 011 | |

a : Gaid *et al.*, 2007 ; Leparc *et al.*,2007 b : Gaid *et al.*, 2007 c : Petry *et al.*, 2007

D'une manière générale, l'ordre de grandeur des concentrations des espèces ioniques, ainsi que leurs proportions sont regroupés dans le *Tableau 3* pour une eau de mer de salinité 35 g/L.

Tableau 3 : Concentrations et proportions des principales espèces présentes dans une eau de mer de salinité 35 000 mg/L (Copin-Montégut, 1991)

| | **mg/L** | **%** |
|---|---|---|
| $Na^+$ | 10 770 | 30,7 |
| $K^+$ | 399 | 1,1 |
| $Ca^{2+}$ | 412,1 | 1,2 |
| $Mg^{2+}$ | 1 290 | 3,7 |
| $Cl^-$ | 19 354 | 55,3 |
| $Br^-$ | 67,3 | 0,2 |
| $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ | 118-146 | 0,4 |
| $SO_4^{2-}$ | 2 712 | 7,7 |
| $F^-$ | 1,3 | - |
| $B$ | 4,5 | - |

L'eau de mer contient d'autres espèces ioniques, qualifiées de nutriments. Ce terme est appliqué exclusivement au phosphore, à l'azote inorganique et au silicium. Les éléments nutritifs sont présents dans l'eau sous forme minérale telle que nitrate, nitrite ou ammonium dans le cas de l'azote, sous forme de phosphate dans le cas du phosphore et sous forme de sels alcalins d'acide orthosilicique, $Si(OH)_4$, pour le silicium. Ces éléments sont indispensables pour la vie marine et participent à la production de la matière organique lors de la photosynthèse des micro-organismes.

D'autres éléments inorganiques à des concentrations traces sont très nombreux. Par exemple le baryum $Ba^{2+}$ a une concentration généralement comprise entre 0,01 et 0,05 mg/L et l'iode a une concentration typique de 0,065 mg/L.

#### *I.1.1.2. Matière inorganique particulaire*

Dans les zones côtières, près des rivages, les matières en suspensions ou particulaires, peuvent contenir des particules inograniques (sable, limon, argile). Ces composés peuvent provenir d'une remise en suspensions dans l'eau de mer sous l'action des marées et/ou des vagues, et aussi être apportés par les cours d'eaux dans les estuaires. Les teneurs en matières inorganiques particulaires sont de quelques dizaines de milligrammes par litre (Dégremont, 2005).

### I.1.2. Matière organique naturelle (MON)

L'océan constitue la plus grande réserve de carbone organique sur terre (700 Gt). Le carbone organique total (COT) présent dans les océans peut être rencontré soit sous forme particulaire, soit

sous forme dissoute. En océanographie, par convention le seuil de séparation, entre la fraction particulaire et dissoute, est de 0,7 µm. Le carbone organique dissous représente plus de 92 % du carbone organique total. La fraction particulaire contribue à 8 %, 2 % et 3 % du carbone organique total (COT) pour respectivement les eaux de surface, profondes ou l'océan pris dans sa totalité. La fraction vivante du carbone organique particulaire (COP) est remarquablement faible, même en surface et constitue environ 5 % du COP total.

### *I.1.2.1. Matière organique particulaire (MOP)*

Les espèces considérées comme la matière organique particulaire sont le phytoplancton, les levures, la majorité des bactéries et d'autres petits organismes hétérotrophes. La répartition de taille de ces micro-organismes vivants varie de 0,7 à 300 µm.

Le terme phytoplancton désigne des micro-organismes photosynthétiques unicellulaires. Leur taille varie de quelques microns (< 2 µm) jusqu'à quelques centaines de microns (200 µm). Deux catégories peuvent se distinguer au sein du phytoplancton ; les micro-algues, qui regroupent l'ensemble des eucaryotes, et les cyanobactéries, qui sont des bactéries (procaryotes) photosynthétiques. Les deux classes les plus abondantes de phytoplancton marin rencontrées dans les océans sont les diatomées et les dinoflagellés qui font toutes les deux parties de la catégorie des micro-algues. Le phytoplancton est habituellement situé à la surface des océans, dans la zone euphotique, afin d'accéder à la lumière du soleil pour réaliser la photosynthèse. La teneur en carbone organique particulaire à la surface des océans est donc apportée majoritairement par la présence de phytoplancton et varie en fonction de sa concentration. L'abondance du phytoplancton dépend de la quantité de nutriments présents dans le milieu. Plus il y a d'éléments nutritifs et un accès à l'énergie lumineuse facile, plus les conditions seront réunies pour réaliser la photosynthèse et plus le phytoplancton proliférera.

De façon générale, la concentration en COP est comprise entre 0,05 et 1,00 $mg_C/L$ pour les eaux côtières et est en moyenne de 0,15 $mg_C/L$ dans les eaux de surfaces ; sa valeur est insignifiante dans les eaux profondes.

NB : Les zones côtières sont soumises à la fois aux influences océaniques et aux apports continentaux ce qui leur confèrent des spécificités hydrodynamiques et biologiques propres. Les zones côtières jouent un rôle important dans la production biologique océanique bien qu'elles ne représentent que 8 % de la surface des océans. En effet, les zones côtières fournissent environ 25 à 50 % du carbone organique marin. En milieu côtier, les apports terrigènes permettent le maintien de concentrations élevées en sels nutritifs dans le milieu ce qui favorise le développement du phytoplancton.

### *I.1.2.2. Matière organique Dissoute (MOD)*

#### I.1.2.2.1. Origine de la matière organique dissoute

La matière organique dans les océans a pour origine l'activité biologique planctonique (production primaire et secondaire), les apports continentaux par les fleuves et les apports atmosphériques. Les apports continentaux (naturels et anthropiques) et les apports atmosphériques sont respectivement de 2-3 et 1-2,4 $10^{14}$ mole de carbone par an. 85 % du photoplancton réalise, annuellement, la transformation des nutriments en matière organique. A l'échelle de la planète, les apports allochtones sont ainsi négligeables devant la production planctonique (apports autochtones). Les apports continentaux peuvent être importants, notamment dans les zones côtières.

- *Production autochtone*

La production de MOD dépend majortairement de la présence du phytoplancton et augmente en fonction de sa concentration. La quantité et la qualité de la MOD formée sont contrôlées par un grand nombre de paramètres biologiques, chimiques, et physiques inclus dans le cycle de transformation du carbone organique dans les océans. Plusieurs mécanismes sont mis en jeu :

- la libération extracellulaire par le phytoplancton
- la libération et l'excrétion par le zooplancton
- la libération par la lyse cellulaire (à la fois virale et bactérienne)
- la transformation bactérienne

Après épuisement des nutriments, le phytoplancton entre en phase de déclin. Environ 10 % de la matière organique particulaire issus du phytoplancton sont excrétés par ce dernier sous forme de MOD. Des expériences réalisées avec des cultures algales ont permis de mettre en évidence que la MOD excrétée était composée majoritairement de polysaccharides (Aluwihare *et al.*, 1999).

De plus, le zooplancton présent dans les océans, se nourrit d'une grande partie du phytoplancton, défini comme le broutage (> 77%). Le zooplancton peut lui aussi libérer de la MOD par quatre processus : libération excrétoire, égestion (libération de la matière non assimilée), destruction de grosses proies durant la phase d'approvisionnement et libération de boulettes fécales. La production de MOD par le zooplancton est largement corrélée avec la quantité de nourriture disponible et sa libération est plus importante durant les phases de croissance.

Des infections virales peuvent être responsables de 1 à 50 % de la mortalité bactérienne. Lors de la lyse, les virus attachés à la cellule hôte produisent de nombreux virus fils. Les virus fils éclatent la cellule hôte libérant des virus, protéines, des acides nucléiques, des monomères, des oligomères, des

polymères et des fragments de cellules. La lyse virale des organismes procaryotes et eucaryotes peut produire des composés qui sont résistants à la dégradation microbienne.

Les bactéries présentes dans les océans peuvent aussi produire de la MOD et des colloïdes issus de l'hydrolyse du plancton par des ectoenzymes. Leur production de MOD est majoritaire dans les zones oligotrophe, c'est à dire pauvre en nutriment. La lyse bactérienne (sur d'autres bactéries ou sur le phytoplancton) peut influencer la libération des composées labiles de MOD utilisés pour soutenir la croissance microbienne future et aussi la libération de composés récalcitrants qui s'accumulent dans l'eau de mer comme les composés des parois bactériennes.

La matière organique dissoute formée peut être soit biodégrable soit récalcitrante (De Nardi, 2006). La matière organique dissoute biodégradable est transformée en biomasse et nutriment par les bactéries (avec ou sans enzyme de décomposition). La matière organique biodégradable comprend généralement des composés simples (sucres simples, acides organiques courts, acide aminés, sucre-aminées et petites protéines). L'action des enzymes présentes chez certaines bactéries peut dégrader des polysaccharides et d'autres composés dérivés. La matière organique dissoute récalcitrante regroupe les composés qui ne sont pas facilement rompus par des enzymes, et qui s'accumule dans le milieu aquatique. Ses composés sont généralement assimilés à des molécules complexes comme les substances humiques. Cependant, cette dernière hypothèse est à modérer puisque les substances humiques peuvent être partiellement dégradées lors de réaction enzymatiques et utilisées par des bactéries (Volk *et al.*, 1997)

#### ➢ *Apports allochtones et anthropiques*

La matière organique d'origine allochtone est produite en dehors du système aquatique. Elle provient du sol ou des plantes terrestres par le processus de lessivage des sols et se déversent dans les ruisseaux et rivières. Ces apports se retrouvent dans les estuaires et à proximité des côtes.

### I.1.2.2.2 Teneur globales en MOD dans les eaux de mer

La concentration globale en carbone organique dissous (COD) est comprise entre 0,5 et 4 $mg_C/L$ en eau de mer de surface et peut atteindre 20 $mg_C/L$ pour des eaux côtières. Pour des océans ouverts, la concentration est plus souvent voisine de 1 $mg_C/L$. Le *Tableau 4* répertorie les résultats obtenus pour les mesures de COD dans divers endroits du globe en fonction de la période de l'année.

Tableau 4 : Exemples de valeurs de COD

| Localisation | Profondeur (m) | Période | COD ($mg_C/L$) | Référence |
|---|---|---|---|---|
| *Océan ouvert* | | | | |
| Océan Pacifique | 2 | Février – Mars | 0,84-1,04 | Benner *et al.* (1997) ; Mc Carthy *et al.* (1996) |
| | 400 | Mars | 0,61-0,67 | |
| | 1000-5000 | Mars-Avril | 0,49-0,54 | |
| Océan Atlantique | 1 | Mai | 0,86 | |
| | 900 | Mai | 0,56 | |
| | 1000-5000 | Mai | 0,52-0,55 | |
| Golfe du Mexique | 10 | Août | 1,14 | |
| | 750 | Août | 0,58 | |
| Océan indien | 1 000-4 000 | Août | 0,52 | |
| Mer d'Oman | 1000-4 300 | Août | 0,52 | |
| *Régions côtières* | | | | |
| La Manche | | Juin & Septembre | 0,88-0,96 | Kennish (2001) |
| | | Mars | 0,56 | |
| Mer du Nord | | Eté | 1,70 | |
| | | Hiver | 0,40 | |
| Côte de Lousiane | | Octobre | 3,00 | |
| | | Janvier | 1,50 | |
| Détroit de Géorgie | | Eté | 3,00 | |

La variation des valeurs de COD est très faible pour les océans ouverts ; les valeurs varient entre 0,52 et 1,14 $mg_C/L$ et augmentent à proximité de la surface. Par contre, dans les zones côtières, les variations sont plus importantes ; les concentrations peuvent atteindre les 3 $mg_C/L$.

### I.1.2.2.3 Composition de la MOD

#### ➢ *Les substances humiques*

Malgré les apports terrestres en zone côtière, la formation *in situ* dans les eaux océaniques est considérée comme étant la source prépondérante de substances humiques dissoutes (SHD) dans l'environnement marin. En effet, les SHD diffusent à partir des sédiments marins. Elles peuvent également être formées par condensation de mono et d'oligomères libérés à partir de polymères organiques sous l'action bactérienne. Des auteurs ont observé que des populations de diatomées pouvaient produire des composés de haut poids moléculaire appartenant à la catégorie des SHD. Harvey *et al.* (1984) ont montré que l'exposition de triglycérides insaturés à la lumière menait à la formation de substances ayant des propriétés spectrométriques voisines de celles de SHD. La lignine,

composé répandu dans les substances humiques terrestres, est rare dans l'eau de mer excepté près des estuaires et dans certaines zones côtières.

Les matières humiques telles qu'elles sont définies habituellement représentent 60 à 80 % du COD (Moonkhum *et al.*, 2010). Elles sont composées à 80 % d'acides fulviques et à 20 % d'acides humiques. Les acides fulviques ont un poids moléculaires allant de 500 à 2500 Da et les acides humiques entre 5000 et 10 000 Da. La spectroscopie IR a révélé que les substances humiques possédaient des groupes fonctionnels très variés : carboxyl, phénol, hydroxyl, aromatiques et sulfures (*Figure 8*).

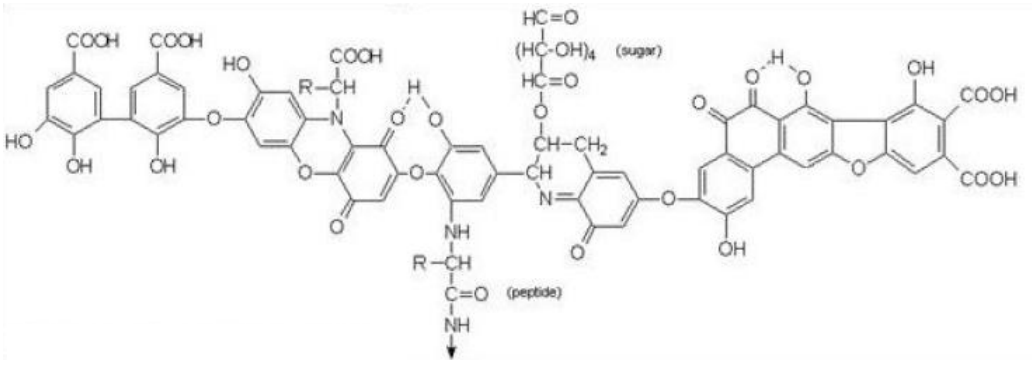



Figure 8: Structure moléculaire des substances humiques (Stevenson, 1982)

### ➢ *Les substances non humiques*

En général il y a peu de données sur la composition moléculaire des substances non humiques de la MOD dans l'océan. Cette fraction représente 20 à 40 % de la MOD. Les recherches sur le sujet ont permis d'identifier la présence de trois classes de composés biochimiques : les acides aminés, les sucres et les lipides. La fraction identifiée ne représente qu'une faible partie de la MOD, 87 à 99 % restent non caractérisés.

#### ➢ Les sucres :

Ceux-ci représentent 5 à 10 % du COD. Ils proviennent essentiellement du phytoplancton (Ittekkot *et al.*, 1981). Ils peuvent être présents sous forme de monosaccharides libres (50 à 200 µg/L) et sous forme de polysaccharides (50 à 500 µg/L). Les principaux sucres présents sous forme de monosaccharides et contenus dans les polysaccharides sont le glucose, le fructose, le galactose, le mannose et le xylose (McCarthy *et al.* 1996 ; Biersmith *et al.*, 1998).

La technique d'ultrafiltration permet de concentrer et d'isoler différentes fractions de la MOD en fonction de la taille. Généralement le seuil de coupure de la membrane est de 1kDa, ce qui permet d'obtenir une fraction de haut poids moléculaire ainsi que la fraction de faible poids moléculaire. Cette technique permet d'obtenir par concentration une fraction (haut poids moléculaire, HMM) qui

représente environ 30 à 35 % de la MOD. Les sucres constituent 65 % de cette fraction dont 35 % sont des aldoses (McCarthy *et al.*, 1996).

- Les acides aminés (AA):

Ils représentent 1,5 à 4 % du COD. La concentration en AA sous forme polymérique (peptides, protéines) est 10 à 20 fois supérieure à celle des AA libres. Les acides aminés les plus abondants dans la MOD (sous forme d'AA libres ou polymériques) sont la glycine, l'alanine, l'acide aspartique, la sérine et l'acide glutamique.

- Les lipides :

Leur teneur dans la MOD est très faible. Seulement 2 % des lipides ont été quantifiés dans la fraction de haut poids moléculaire (HMM). Les lipides représentent une fraction plus importante dans la MOP, environ 10 %. Les composés rencontrés sont essentiellement des acides gras.

#### I.1.2.2.4. Distribution de la taille de la MOD marine

La matière organique existe sous un continuum de tailles. Les colloïdes de matière organique (0,001 à 1 µm) représentent 16 à 28 µM de carbone (0,19 à 0,34 $mg_C/L$) dans les eaux de mer de surface et 8 à 12 µM de carbone (0,10 à 0,14$mg_C/L$) dans les eaux profondes (Benner, 2003). La technique d'ultrafiltration est une méthode traditionnelle pour séparer la MOD en plusieurs sous fractions. Dans la plupart des cas, l'ultrafiltration tangentielle est employée car elle limite les phénomènes de polarisation. Trois fractions ont été définies : les molécules de hautes masses moléculaires (HMM ; >10 kDa), celles de masses moléculaires moyennes (MMM ; 1-10 kDa) et celles de faibles masses moléculaires FMM (<1 kDa). Dans les océans ouverts et les régions côtières, leurs proportions sont respectivement 3-10 %, 20-40 % et 50-70 %.

#### I.1.2.2.5. Caractère hydrophile/hydrophobe de la MON

Les membranes de filtration (MF/UF/NF), qui peuvent être présentes comme prétraitement dans les usines de dessalement, sont souvent caractérisées suivant leurs propriétés hydrophiles et hydrophobes. En effet suivant des mécanismes d'attraction et de répulsion, un composé à tendance hydrophobe adhère peu sur une membrane hydrophile et réciproquement. Ceci permet lors du choix d'une membrane et suivant les types d'eau ou de composés que l'on veut filtrer, de s'orienter plus vers un matériau hydrophile ou hydrophobe.

De plus, pour mieux comprendre les mécanismes de colmatage des membranes de filtration, une caractérisation plus précise de la matière organique naturelle dissoute est nécessaire. Pour cela un fractionnement de celle-ci est effectué afin de pouvoir établir quel pourcentage de composés hydrophiles (HPI), hydrophobes (HPO) ou transphiliques (TPI, composés de polarité intermédiaire)

sont présents dans la matière organique dissoute, le type de composés présent dans chaque fraction, et l'influence de chaque fraction sur le colmatage des membranes. La fraction hydrophobe comprend principalement les substances humiques. Les composés transphiliques sont constitués d'acides aminés et de sucres. Les sucres aminés et les polysaccharides sont compris dans la fraction hydrophile.

La répartition des fractions dans la MOD estimée, en moyenne, pour des eaux de surfaces est présentée à la *Figure 9*.

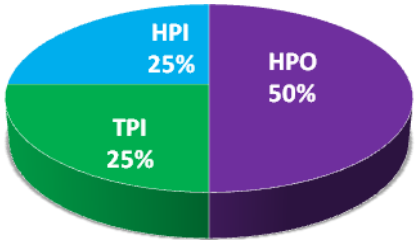



Figure 9: Répartition des fractions hydrophiles, hydrophobes et transphiliques dans la MOD (Lee *et al.*,2006)

Cette répartition reste une moyenne et en réalité la distribution varie en fonction du type d'eaux dans les différentes régions rencontrées (Lee *et al.*, 2004 ; *Tableau 5*).

Tableau 5 : Exemple de distribution en fonction de l'hydrophilie de la MOD pour différentes types d'eaux

| | Rivière La Marne* (France) | Lac Cazau* (France) | Tampa Bay** (Floride) | White River** (Indiana) | Canal Twente** (Pays-bas) |
|---|---|---|---|---|---|
| **HPO** $_{(\%COD)}$ | 50 | 39 | 60 | 39 | 45 |
| **TPI**$_{(\%COD)}$ | 22 | 25 | 22 | 25 | 23 |
| **HPI**$_{(\%COD)}$ | 28 | 35 | 17 | 36 | 32 |

* : Lee *et al.*, 2004 ; ** : Huang *et al.*, 2007

L'obtention des différentes fractions (hydrophile, hydrophobe et transphilique) à partir de la matière organique dissoute est réalisée via des résines XAD (Lee *et al.* 2004). Dans un premier temps, après récolte de l'eau contenant la matière organique naturelle à traiter, plusieurs filtrations sont réalisées afin d'éliminer toute la matière organique particulaire, et de n'avoir plus que la matière organique dissoute (*Figure 10*). Après une concentration de l'eau obtenue par osmose inverse, une filtration sur dialyse facultative permet d'obtenir la fraction des colloïdes avec un haut poids moléculaire (> 3500 Da). La fraction hydrophobe (HPO) est récupérée après passage du filtrat sur une résine XAD-8, et ensuite une filtration sur résine XAD-4 permet de récupérer, côté concentrat, la fraction transphilique (TPI) et côté filtrat, la fraction hydrophile (HPI). Les polysaccharides de haut poids moléculaires sont présents dans la fraction des colloïdes. Ceux de plus petits poids moléculaires se trouvent dans la fraction hydrophile (HPI).

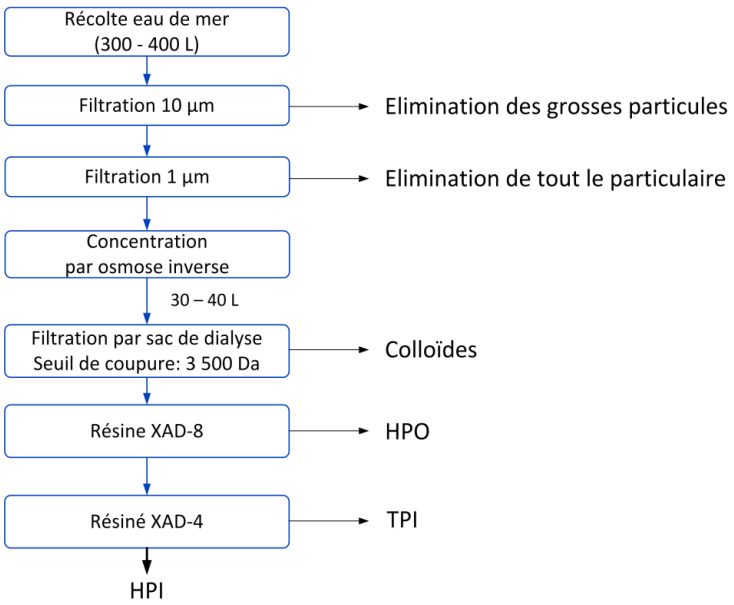



Figure 10 : Schéma de procédé de fractionnement de la matière organique (De Nardi, 2006 ; Lee *et al.*, 2004 ; Huang *et al.*, 2007)

## I.2. Cas d'efflorescences algales

Le terme efflorescence algale désigne une apparition relativement rapide, à concentration élevée, d'une ou plusieurs espèces de phytoplancton dans un système aquatique donné (eaux douces, marines, etc.). Ce phénomène est aussi appelé bloom algal, provenant de la dénomination anglaise (*algal bloom*) où le terme bloom signifie floraison. De fait d'une coloration vive généralement associée à un bloom, le terme de marée rouge (Red tide en anglais) est aussi utilisé pour qualifier les efflorescences algales (*Figure 11*).

Figure 11 Efflorescences de la micro-algue *Noctiluca scintillans*, Leigh, près de Capore Rodney, Nouvelle-Zélande, Credits : C. et M. Godfrey (Photo de gauche). Efflorescence de *Coccolithophores,* côtes bretonnes, France, Credits : J. Descloitres, MODIS Rapid Response Team, NASA/GSFC (Photo de droite)

Parmi les causes de la formation des blooms (efflorescences algales), la plus nommée est souvent l'eutrophisation due aux activités humaines. L'activité humaine est fréquemment citée comme responsable, même cette cause, comme facteur principal, fait encore débat (Anderson *et al.*, 2001; Heisler *et al.*, 2008 ; Sellner *et al.*, 2003). Si elle est une cause indéniable pour certains blooms algaux, il existe d'autres facteurs qui favorisent cette prolifération à la fois d'ordre naturel et anthropique.

### I.2.1. Facteurs responsables de l'apparition d'efflorescences algales

#### *I.2.1.1. Causes naturelles*

Celles-ci sont liées aux conditions météorologiques (vents, pluies,…) (Sellner *et al.*, 2003). Ainsi l'introduction d'une nouvelle micro-algue dans une zone côtière peut être due à la force du vent. C'est le cas pour l'espèce d'algue *Alexandrium sp.* provenant de la côte de Nova Costia (US) qui fut introduite dans le golfe du Maine (US) par un ouragan. Les facteurs hydrologiques (fortes pluies, montées des eaux, courants, etc.) sont aussi des paramètres influants sur le développement de certains blooms. Dans la baie de Chesapeake (Virginie, US), la teneur en dinoflagellés a augmenté après une forte pluie, formant une fine couche de biomasse à la surface de l'eau.

Les courants océaniques, des rivières et des estuaires jouent un grand rôle dans la distribution et l'abondance du phytoplancton. Ces facteurs sont à l'origine de phénomènes physiques (courants, remontées des eaux, etc.) et chimiques (salinité, pH, nutriment, etc.) qui favorisent l'apparition de ces blooms.

#### *I.2.1.2. Causes anthropiques*

L'activité humaine est aussi responsable du développement des blooms algaux. Ses activités engendrent des zones d'eutrophisation (milieux riches en nutriments) dues aux rejets des eaux usées (urbaines, agricoles et industrielles), ou encore aux rejets de fertilisants utilisés dans l'agriculture (*Figure 12*). Elles entraînent aussi des changements climatiques (réchauffement des océans), et favorisent le transport d'algues dans de nouveaux sites par le biais des eaux de ballast (Anderson *et al.*, 2001 ; Guilbaud, 2012). La présence de l'espèce *Gymnodinium*, qui vit habituellement dans les eaux froides a été observée dans le golfe persique près de Dubai et Fujairah, après un transfert de cette dinoflagellée par des eaux de ballast de bateaux.

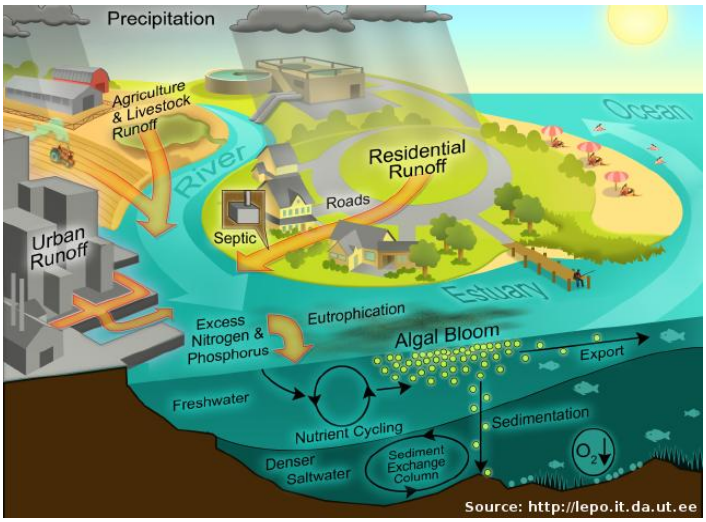



Figure 12 : Représentation du phénomène d'eutrophisation dans un estuaire et la formation d'un bloom

L'eutrophisation associée aux eaux de ballast est une cause principale de l'apparition de blooms. Cependant il est difficile de relier l'eutrophisation à tous les blooms algaux. Il existe des zones eutrophiques qui n'hébergent pas de blooms algaux, et tous les blooms algaux n'apparaissent pas dans des zones eutrophiques (Glibert *et al.*, 2006).

Il est aussi important de savoir qu'en fonction de la composition des nutriments responsables de l'eutrophisation, le développement de certaines micro-algues par rapport à d'autres micro-algues sera favorisé, suivant les proportions présentes de carbone, d'azote, de silice, etc. La composition des nutriments est importante, tout comme leur présence dans l'eau sous différentes formes chimiques.

Le comportement d'un micro-organisme par rapport à une source de nutriment dépend de la composition de cet apport, de la physiologie de l'espèce présente, des conditions environnementales et de la forme des nutriments fournis (Heisler *et al.*, 2008). La relation entre l'apport de nutriments extérieurs et la prolifération de micro-algues est souvent plus visible à long terme. En effet dans certains cas l'apport exogène de nutriments, en continu, entretient l'effet de bloom. Pour d'autres blooms un apport de nutriments, épisodique, a altéré l'écosystème présent, et le retour à l'état originel est parfois impossible ou demande un temps très long de régénération (Heisler *et al.*, 2008).

Les différentes causes sont souvent liées entre elles et plusieurs des causes (naturelles ou liées à l'activité humaine) combinées favorisent la prolifération des algues.
A défaut de l'établissement de causes précises, les conséquences sont bien connues et se font ressentir à la fois sur le plan environnemental, économique et au niveau de la santé publique (Dionysiou *et al.*, 2010; Thangaraja *et al.*, 2007; Zingone *et al.*, 2000).

### I.2.2. Conséquences d'apparition des efflorescences algales

Les conséquences des blooms algaux peuvent être divisées en plusieurs catégories : risque pour la santé humaine, impacts sur l'aquaculture et la pêche, sur le tourisme et les activités (sportives ou de loisirs) liées à l'eau et les impacts sur les écosystèmes marins.

#### *I.2.2.1. Risque pour la santé publique*

Certaines algues sont toxiques et peuvent être absorbées par l'organisme humain soit par contact direct (inhalation, contact avec la peau) au cours de baignades par exemple, soit par contact indirect par ingestion d'aliments marins, eux-mêmes intoxiqués (poissons, mollusques, crustacés, etc.). Les substances toxiques sont accumulées, principalement, dans le système gastro-intestinal et les tissus corporels. Ces toxines entraînent des problèmes neurologiques, intestinaux et peuvent parfois avoir des conséquences plus dramatiques. Environ 2000 cas d'empoisonnement humains sont recensés chaque année dont plusieurs centaines de cas mortels *(*Zingone *et al.*, 2000*).*

#### *I.2.2.2. Impact sur la biodiversité marine*

La prolifération massive de micro-algues entraîne une diminution dans le milieu, des quantités d'oxygène dissous, de nutriments et de l'intensité lumineuse captée. Ceci provoque la mort d'une grande proportion de poissons. Les poissons pélagiques « herbivores » sont attirés dans les zones des blooms algaux qui leur permettent un accès facile à la nourriture et en quantités abondantes. Les poissons carnivores quand à eux suivent leurs proies ce qui entraîne une grande biodiversité aux niveaux des blooms algaux. Ces poissons sont donc piégés et n'ont plus accès à la lumière, l'oxygène et les nutriments dont ils ont besoins pour survivre, ce qui provoque leur mort.

Les sécrétions de toxines par les micro-algues, détruisent les ressources halieutiques (poissons sauvages et issus de l'aquaculture). En 1995, l'espèce *Cochlodinium polykrikoides* s'est répandue sous forme de bloom, sur tout le littoral de la côte sud de la Corée pendant plus de 8 semaines et a entrainé des pertes économiques de plus de 95 millions de dollars américains *(*Richlen *et al.*, 2010*)*

#### *I.2.2.3. Impact économique*

En plus des conséquences sur le secteur de la pêche, évoqué ci-dessus, les blooms algaux présentent des impacts économiques sur le tourisme et l'exploitation (loisirs) des côtes.

Les blooms algaux provoquent une importante coloration de l'eau de mer. Celle-ci varie en fonction des espèces. La mer peut devenir, rouge, vert émeraude, marron-doré, ce qui provoque un pollution visuelle des côtes et un attrait réduit pour les vacanciers.

### *I.2.2.4. Impact sur la production d'eau potable*

Les blooms algaux posent aussi des problèmes au niveau des usines de dessalement d'eau de mer (Dionysiou *et al.*, 2010). Ils peuvent notamment provoquer un colmatage sévère des filières de prétraitements. La qualité de l'eau produite peut être grandement détériorée ; aspect, odeur, goût non usuel, ce qui peut rebuter les consommateurs. Certaines toxines peuvent se retrouver dans l'eau potable et il est donc nécessaire de prendre des précautions lors de l'apparition de ces blooms. En octobre 2008, l'apparition d'un bloom de *Cochlodinium polykrikoides* (1,1 - 2,1.$10^7$ cellules/L), aux Emirats Arabes Unis, a forcé la fermeture d'au moins 5 usines de dessalement d'eau de mer. Ceci est dû essentiellement aux problèmes d'encrassement des filtres d'entrée de la filière de dessalement, du colmatage irréversible de la membrane d'osmose inverse, ou encore d'autres problèmes opérationnels demandant de la maintenance (Richlen *et al.*, 2010). Pour les usines de dessalement, ces problèmes liés aux blooms algaux sont d'autant plus importants pour les pays qui ont ces stations comme seules sources primaires d'eau potable. Ces blooms représentent donc une menace pour l'approvisionnement en eau potable.

Il est donc nécessaire de trouver des moyens pour faire face à ces blooms lors de leur apparition. Les solutions envisagées reposent sur : un programme de contrôle, une surveillance sur la formation des blooms algaux, une modélisation prédictive de la formation des blooms, des méthodes d'analyses (physico-chimique, biochimique) qui permettent la détection de substances toxiques des blooms.
Toutes les espèces de micro-algues sont susceptibles d'apparaître sous forme de blooms. De plus en plus de blooms sont recensés chaque année, et durent parfois plus d'une saison. Les micro-algues formant le plus de blooms font parties des dinoflagellés et sont issues en particulier du genre *Alexandrium*. On retrouve ces espèces sur beaucoup de côtes en Mer méditerranée (Penna *et al.*, 2007), mais aussi aux Etats-Unis, Chine et Australie.
En mer Méditerranée, depuis quelques années est apparue l'espèce *Ostreopsis ovata* qui suscite beaucoup d'attention pour son caractère dangereux pour les humains. La région catalane est l'une des régions qui a le plus subi de blooms d'*Alexandrium minutum*, et *Alexandrium catenella* (Bravo *et al.*, 2008). L'espèce *Cochlodinium polykrikoides* commence à s'étendre et à être observée sous forme de bloom un peu partout dans le monde (Richlen *et al.*, 2010).

## I.2.3. Les blooms algaux au niveau des usines de dessalement d'eau de mer

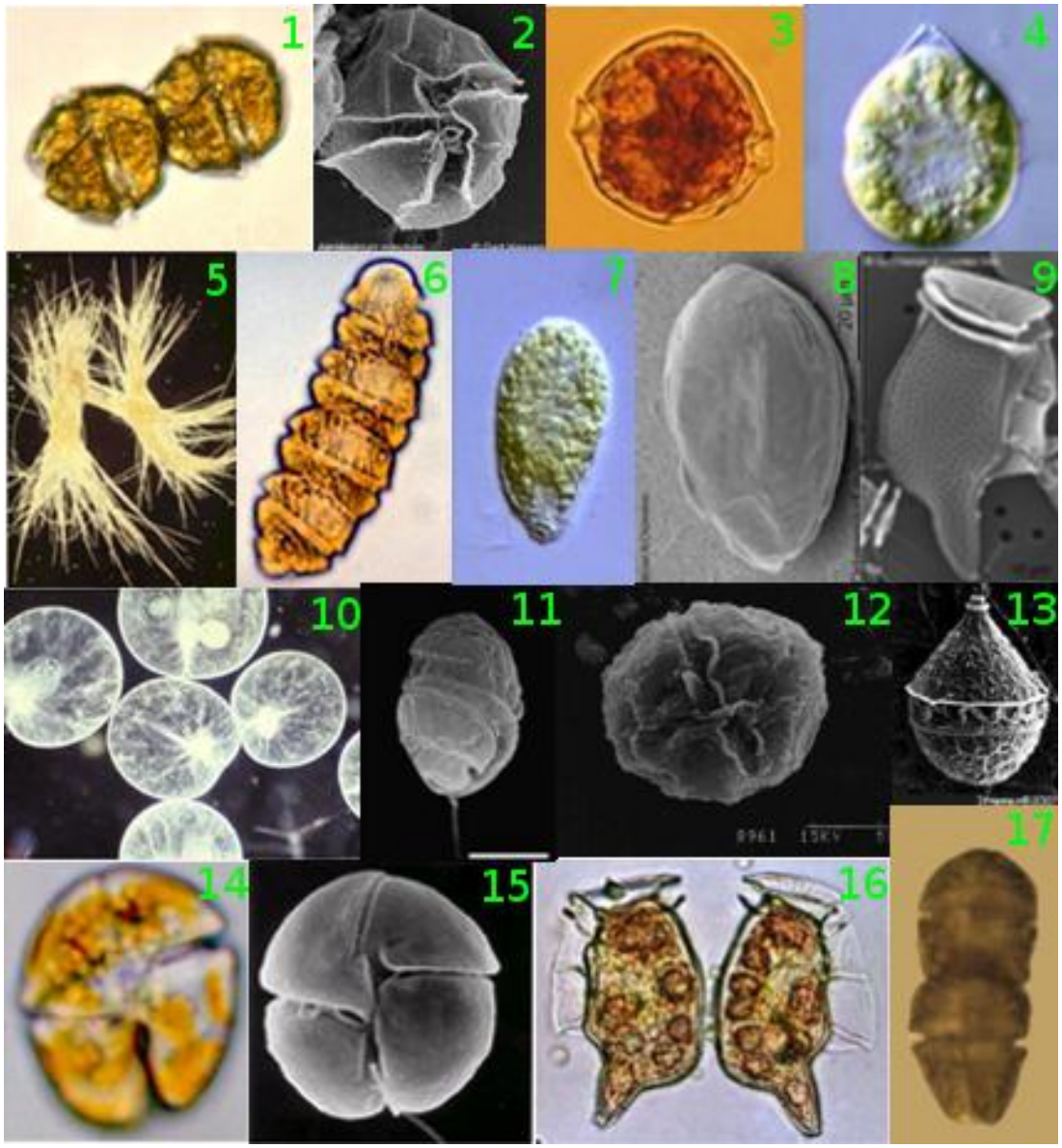
La majorité des usines de dessalement se situent au Moyen-Orient, sur le bassin Méditerranneen, en Australie et aux Etat-Unis, etc. Un inventaire regroupant les blooms apparus dans ces zones géographiques a été réalisé (Annexe I). Les espèces de micro-algues qui ont été le plus recencées dans cet inventaire sont présentées dans le *Tableau 6*.

Tableau 6 **:** Espèces micro-algues prépondérantes répertoriées, au Moyen-Orient, en Méditerranée, en Australie, aux Etats-Unis, etc.

| **Espèces** | **Abondance (cellules/L)*** | **Régions** | **Références** |
|---|---|---|---|
| *Alexandrium catenella* | $10^3$ - $10^6$ | Méditerranée (Espagne) | Bravo *et al.*, 2008 |
| *Alexandrium minutum* | $10^3$ - $10^8$ | Méditerranée (Espagne) | Bravo *et al.*, 2008 |
| | | | Identifying Harmful marine dinoflagellates |
| *Noctiluca Scintillans* | 2 – 3.$10^6$ | Arabie Saoudite | Mohamed, 2007 |
| *Trichodesmium sp.* | 0 – 4,4.$10^7$ ($\mu m^3$/L) | Mer de Chine | |
| *Cochlodinium polykrikoides* | 48.$10^6$ | Korée (Namhae) | |
| | 1,1-2,1.$10^7$ | UAE (Fujairah) | |
| *Gymnodinium sp.* | | | |
| *Gymnodinium catenatum* | 3,2.$10^4$ - 5,7.$10^5$ | Mexique | Band-Schmidt, 2004 |
| *Gymnodinium mikimotoi* | | | |
| *Ostréopsis ovata* | $10^5$ | Méditerranée | |
| *Dinophysis sp.* | $10^3$ -$10^4$ | Méditerranée | Penna *et al.*, 2007 |
| *Scrippsiella trochoidea* | 15.$10^6$ | Hong Kong | Yin *et al.*, 2009 |
| | 0,102 - 65,5.$10^6$ | US (Golfe de Californie) | Gárate-Lizárraga *et al.*, 2009 |

La morphologie et la taille des micro-algues varient en fonction des espèces. Les espèces les plus retrouvées dans les zones étudiées sont présentées sur le *Tableau 7*. Toutes ces micro-algues possèdent des morphologies, des conditions de vie et des caractéristiques différentes.

Tableau 7 : Morphologies des espèces micro-algales prépondérantes aux niveaux des usines de dessalement




(1) *Alexandrium catenella* (L: 18-32 µm, l: 20-48 µm); (2) & (3) *Alexandrium minutum* (L: 15,5-29 µm, l: 15,5-29 µm); (4) & (13) *Scrippsiella trochoidea* (L: 23-37µm, l: 19-30 µm); (5) *Trichodesmium* (L :2000 µm, l : 60 µm); (6) & (11) *Cochlodinium polykrikoides* (L: 30-40 µm, l: 20-30 µm); (7) & (8) *Ostreopsis ovata* (L: 47-55 µm ; l: 27-35 µm); (9) & (16) *Dinophysis acudata* (L :70-110µm,l :37-50µm); (10) *Noctiluca Scintillans* (200-2000µm); (12) & (17) *Gymnodinium catenatum* (L: 38-53 µm, l: 38-45 µm); (14) & (15) *Gymnodinium mikimotoi* (L: 18-40 µm, l: 14-35 µm )

### I.2.4. Conséquence des blooms au niveau de la composition eau de mer

Un bloom algal entraîne l'augmentation significative en concentration de micro-algues (phytoplancton) et provoque l'augmentation de la quantité de matière organique naturelle et tout particulièrement celle dissoute dans l'eau de mer. Lors d'un bloom de diatomées, Meon *et al.*, (2001) montrent une hausse de 16 % en teneur en COD. Si le milieu est enrichi en nutriment (eutrophisation) l'augmentation peut aller jusqu'à 50 %.

Plusieurs mesures de COD ont été effectuées lors de la reconstitution de blooms, de plusieurs espèces de micro-algues, au laboratoire GEPEA (*Tableau 8*).

Tableau 8 : Valeur de COD obtenues pour différents blooms reconstitués au laboratoire GEPEA

| | **Concentration (cellules/mL)** | **COD ($mg_C/L$)** | **Références** |
|---|---|---|---|
| *Prorocentrum lima* | $2,5\ 10^4$ | 22,7 ± 3.0 | |
| *Alexandrium minutum* | $2,9\ 10^4$ | 6,3 ± 1,3 | Castaing *et al.*, 2011 |
| *Heterocapsa triquetra* | $2,8\ 10^4$ | 3,3 ± 0,2 | |
| *Skeletonema costatum* | $1\ 10^4$ | 1,4 ± 0,1 | |
| *Nannochloropsis occulata* | $10^5$ | 2,7 ± 0,12 | |

De fortes teneurs en COD sont obtenues (1,4-22,7 $mg_C/L$) comparées à celle d'une eau de mer en condition normale (1-4 $mg_C/L$). D'autres études ont montrée que lors d'un bloom, il est observé une augmentation élevée de la teneur en sucres dans la MOD. Celles-ci proviennent des micro-algues qui relarguent 37 % de polysaccharides (Biersmith *et al.*,1998). Les sucres majoritairement retrouvés dans la MOD lors d'un bloom sont : le fructose, le galactose et le glucose (Ittekot *et al.*, 1982 ; Meon *et al.*, 2001). Dans le cas des dinoflagellés, la majorité des sucres libérés sont sous formes de polysaccharides (75 %) (Ittekot *et al.*, 1981), bien que les proportions entre les sucres libres et les polysaccharides exsudés dépendent de chaque espèce présente et des nutriments disponibles (Hama *et al.*, 2001).

## II. Procédés de prétraitement et/ou en remplacement du 1er étage de l'osmose inverse

L'étape de prétraitement joue un rôle majeur dans les usines de dessalement notamment dans les procédés utilisant l'osmose inverse (OI) (Gaid *et al.*, 2007 ; Caron *et al.*, 2010). Les prétraitements sont nécessaires pour réduire les problèmes de colmatage, principalement du biocolmatage, et pour protéger la membrane d'osmose inverse, en alimentant l'osmose inverse avec une eau déjà traîtée et de meilleure qualité. Les prétraitements permettent ainsi d'augmenter la durée de vie des membranes d'OI, de réduire la maintenance sur les étages d'osmose inverse ainsi que le coût d'exploitation. En fonction de la localisation des usines de dessalement d'eaux de mer, la composition de l'eau de mer à traîter sera différente. Suivant les qualités de l'eau de mer « brute » utilisée, il est nécessaire d'adapter les prétraitements pour obtenir la meilleure qualité d'eau possible en sortie.

Les paramètres habituellement pris en compte pour le choix des prétraitements sont : la quantité de carbone organique total (COT), le pouvoir colmatant de l'eau sur la membrane (mesuré par calcul du SDI ; Silt Density Index, Chapitre 2, § IV.1.8.)), la turbidité, la présence et la concentration en micro-algues, la température, etc.

Les principaux postes d'un prétraitement sont les suivants : chloration, clarification, prévention de l'entartrage, déchloration, filtration sur cartouche.
La chloration est destinée à inactiver les micro-organismes présents dans l'eau (bactéries, micro-algues, champignons,…). Ces micro-organismes ayant développés une résistance à une chloration permanente, cette étape n'est réalisée qu'en cas de traitement « choc » comme par exemple de 5 à 20 ppm de chlore pendant 1h toutes les semaines.
La clarification de l'eau brute est l'étape la plus importante du prétraitement. Elle permet de jouer sur les caractéristiques de l'eau pour obtenir une eau en entrée de l'osmose inverse compatible avec un procédé d'osmose inverse optimum.
Au cours de la clarification il est donc recherché une réduction de la turbidité de l'eau brute ($\leq$ 0,1 NTU), les matières en suspensions, les hydrocarbures, les algues, et le pouvoir colmatant de l'eau ($SDI_{15}$ < 3)) (Gaid *et al.*, 2007 ; Maurel, 2006). Les procédés de clarification de l'eau brute sont regroupés en deux catégories : les prétraitements conventionnels et les prétraitements non-conventionnels.

## II.1. Procédés conventionnels

Ce terme désigne une filière de prétraitement qui comprend plusieurs opérations unitaires (étapes). Après une filtration grossière pour éliminer le sable et les débris, l'eau à filtrer subit une étape de coagulation/floculation/sédimentation. L'eau récupérée est ensuite filtrée avec un filtre à sable avant d'être acheminée vers le module d'osmose inverse (*Figure 13*).

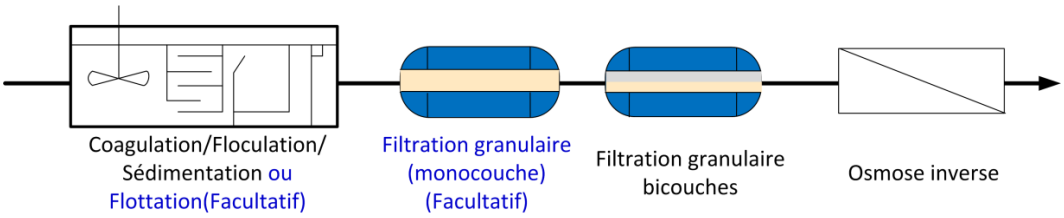



Figure 13: Filière équipée de procédés de prétraitements conventionnels

Le procédé de filtration sur sable peut être effectué soit sous pression soit de façon gravitaire. La filtration sous pression est utilisée en général pour de faibles ou moyens débits tandis que la filtration gravitaire est employée pour des débits plus élevés. La masse filtrante peut être monocouche ou bicouche.

### II.1.1. Coagulation/floculation/Sédimentation

#### ➢ *Coagulation/Floculation*

La coagulation a pour objectif de neutraliser les colloïdes, chargées négativement le plus souvent, par des composés de deux métaux lourds comme $Al^{3+}$ et $Fe^{3+}$. La floculation consiste à agglomérer sous forme de flocs les particules colloïdales neutralisées par coagulation. Les doses optimales des différents produits (coagulants, floculation) sont déterminées par les méthodes de jar test. L'étape de coagulation/floculation/sédimentation au sein de la filière de dessalement est effectuée généralement dans des bassins ouverts (*Figure 14*).

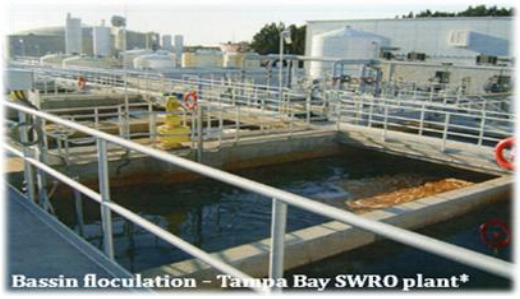



Figure 14 : Bassin de floculation de l'usine de Tampa Bay, Etats-Unis, 100 000 $m^3/j$

Les paramètres clés retrouvés principalement dans les usines de dessalement sont présentés dans le *Tableau 9*.

| Tableau 9 : Paramètres clés pour l'étape de coagulation/floculation (Voutchkov, 2010) | |
|---|---|
| Nombre de bassins (mininum) | 4 |
| Coagulants | $FeCl_3$, $FeSO_4$ |
| Dose coagulant optimale | 1-5mg.$L^{-1}$ |
| Floculants (facultatif) | Polymères anioniques ou non anioniques |
| Dose floculant | 0,25-0,5 mg.$L^{-1}$ |
| Temps de contact | 20 à 40 min |
| pH | 6-8 |
| Vitesse hélice | 20 à 60 tours.$min^{-1}$ |

Une fois la floculation réalisée, généralement soit les flocs sont laissés à décanter, ce qui représente l'étape de sédimentation, soit ils sont amenés à la surface de l'eau par flottation.

### ➢ *Sédimentation :*

Ce type de procédé est utilisé en amont de la filtration (filtre à sable ou membrane) lorsque l'eau brute possède une turbidité supérieure à 30 NTU. L'objectif en sortie du bassin de sédimentation est d'obtenir une eau dont la turbidité serait inférieure à 2 NTU avec un SDI inférieur à 6. Pour cela les étapes de coagulation et floculation associées à la sédimentation sont nécessaires. La sédimentation se déroule dans les mêmes bassins que la coagulation/floculation, il est donc normal d'avoir le même nombre de bassins pour ces deux étapes. Les caractéristiques et paramètres de fonctionnement « classiques » pour une usine de dessalement sont regroupés dans le *Tableau 10*.

| Tableau 10 : Paramètres clés de l'étape de sédimentation | |
|---|---|
| Nombre de bassins (minimum) | 4 |
| Temps de séjour | 2 à 4h |
| Hauteur d'eau | 3,0 à 4,5 m |
| Ratio longueur/largeur | 4/1 |
| Ratio hauteur d'eau/longueur | 1/15 |
| Vitesse récolte boues | 0,4 à 0,8 m.$min^{-1}$ |

Le pourcentage de solide obtenu dans les résidus de décantation est compris entre 0,3 et 0,5 %. Ce type de procédé présente une consommation énergétique de 0,05-0,07 Wh.$m^{-3}$.

### ➢ *Flottation à air dissous:*

Le DAF (*Dissolved Air Flottation* ou flottation à air dissous) peut-être utilisée dans les usines de dessalement. Après l'étape de coagulation/floculation, elle consiste à envoyer de petites bulles d'air dans le bassin, afin de faire flotter les particules coagulées et floculées à la surface du clarificateur. Environ 10% de l'eau clarifiée est surpressée. La détente soudaine provoque la formation de micro-bulles. Celles-ci s'attachent rapidement aux flocs préformés et les entraînent à la surface du bassin où ils forment une couche épaisse. L'eau clarifiée obtenue est soutirée au fond du bassin et envoyée ensuite pour la filtration (FAS ou membrane). La technique de flottation permet d'obtenir un abattement élevé de la turbidité (< 0,5 NTU).

Cette technique est adaptée pour l'élimination de particules flottantes telles que les cellules micro-algales, huiles et autres contaminants qui ne seraient pas éliminés par sédimentation, de part leur difficulté à décanter. Ce procédé est donc fortement recommandé pour des eaux qui peuvent présenter des fortes charges en micro-algues à certaines périodes de l'année. Les paramètres utilisés lors de la flottation sont présentés dans le *Tableau 11*.

Tableau 11 : Paramètres de dimensionnement de l'étape de flottation

| | |
|---|---|
| Nombre de bassins (mininum) | 4 |
| Largeur cuve | 3 à 10 m |
| Longueur cuve | 8 à 12 m |
| Profondeur cuve | 2,5 à 3 m |
| Flux d'entrée | 10 à 40 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ |
| Temps de séjour | 10 à 15 min |

L'un des procédés que l'on retrouve actuellement sur le marché des usines de dessalement, notamment en Espagne et au Chili, est l'AquaDaf, développé par la Société Dégremont. Sur la *Figure 15*, l'eau est coagulée au préalable avant d'arriver en entrée du système ①. Elle est ensuite introduite dans une cellule de floculation ② munie de deux mélangeurs à moteur. Une fois l'eau floculée, celle-ci est dirigée vers la zone de dispersion, où elle est mélangée avec de l'eau pressurisée ③. Les micro-bulles se dispersent dans la cellule de flottation ④. Les particules floculées s'agglomèrent donc aux micro-bulles et sont amenées à la surface de l'eau, formant des boues ⑤. L'eau clarifiée est recueillie par un plancher de collecte perforé ⑥ et acheminée vers les autres postes de prétraitement.

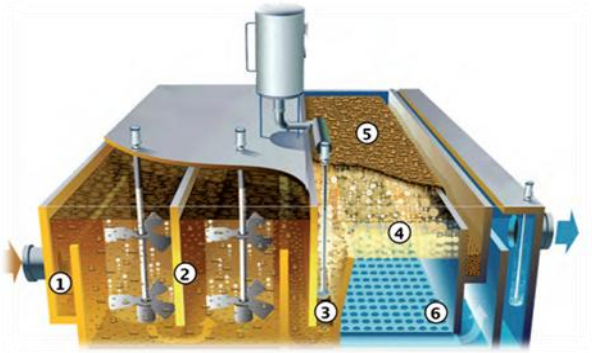



Figure 15: Système AquaDaf (Dégremont Technologies)

L'utilisation de la flottation à air dissous permet de réduire de 2 à 3 fois le temps de floculation par rapport à une floculation classique, celle-ci étant accélérée avec les bulles d'air. Les boues obtenues à la surface de la cellule de flottation sont plus compactes, plus chargées en solides (de l'ordre de 1 à 3 %) par rapport à la sédimentation. Le système supporte des eaux d'alimentation dont la turbidité est supérieure à 50 NTU avec une consommation énergétique plus faible que la sédimentation (0,3 $Wh.m^{-3}$ d'eau en entrée).

Après l'étape de coagulation/floculation/sédimentation ou coagulation/floculation/flottation, l'eau décantée ou clarifiée est ensuite filtrée par filtration sur sable pour le cas des procédés conventionnels.

### II.1.2. Filtre granulaire

La filtration sur sable est le procédé de prétraitement le plus souvent utilisé dans les usines de dessalement par osmose inverse. L'étape de coagulation/floculation avant la filtration est nécessaire car elle permet d'augmenter la taille des particules à filtrer par la formation d'agglomérats, ce qui rend la filtration plus efficace.

Généralement, la configuration classique rencontrée, est un étage de filtres à sable (FAS) avec un milieu filtrant bicouche. La couche supérieure est composée d'anthracite (0,4 à 0,8 m) et la couche inférieure du média filtrant est composée de sable (1 à 2 m). Pour des eaux plus chargées (turbidités plus élevées et teneurs en COT plus fortes) la mise en place d'un deuxième étage de filtre à sable est souvent nécessaire. Cet étage serait placé en amont et composé uniquement d'un seul milieu filtrant, soit de l'anthracite soit de sable pour une hauteur de remplissage pouvant aller de 0,4 à 1m.

Les paramètres clés pour le milieu filtrant sont le type de sable, la taille du grain, l'uniformité et la profondeur du média filtrant. La vitesse de filtration, le nombre de filtres, leur largeur sont aussi des paramètres essentiels pour la caractérisation du procédé de filtration (*Tableau 12*).

Tableau 12 Caractéristiques des filtres à sable 1er et 2ème étages (Voutchkov, 2010)

| **1er étage : Filtre à sable monocouche** | | **1er ou 2ème étage : filtra à sable bicouche** | |
|---|---|---|---|
| Filtres : | | Filtres : | |
| Vitesse de filtration ($m^3.m^{-2}.h^{-1}$) | 12 à 30 | Nombre de filtres (en parallèle) | 8 à 16 |
| Milieu | Anthracite ou Sable | Largeur filtre (m) | 3 à 6 |
| Anthracite | | Profondeur filtre (m) | 4,5 à 7,5 |
| Profondeur (m) | 0,4 à 1 | Vitesse de filtration ($m^3.m^{-2}.h^{-1}$) | 8 à 15 |
| Diamètre grain (mm) | 1 à 2 | Milieu | Anthracite + Sable |
| Sable | | Anthracite | |
| Profondeur (m) | 0,4 à 1 | Profondeur (m) | 1,9 à 2,6 |
| Diamètre grain (mm) | 0,8 à 2 | Diamètre grain (mm) | 0,8 à 2 |
| Système rétro-lavage | Air + Eau | Sable | |
| Durée (min) | 30 à 40 | Profondeur (m) | 1,4 à 2,6 |
| Fréquence | Après 24 h à 48 h de cycle de filtration | Diamètre grain (mm) | 0,5 |
| | | Système rétro-lavage | Air + Eau |
| | | Durée (min) | 60 |
| | | Fréquence | Après 24 h de cycle de filtration |

Ce type de procédé est muni d'un rétro-lavage avec de l'eau filtrée ou un concentrat du procédé d'osmose inverse. Celui-ci a lieu après 24 à 48 h de cycle de filtration, pour un volume de rétro-lavage de 2 à 6 % du volume d'eau en entrée.

Il existe deux types de filtre à sable, classés suivant leur force motrice de filtration :

-FAS gravitaire

-FAS sous pression

Les filtres à sables gravitaires sont utilisés dans des petites et grandes usines de dessalement par osmose inverse, comme l'usine de Perth en Australie (*Figure 16*), alors que les filtres à sables sous pression sont plus couramment rencontrés dans des usines de petites et moyennes tailles.

L'eau obtenue en sortie possède une turbidité inférieure à 0,1 NTU pour un SDI supérieur à 4 %/min. Le FAS actuel ne parvient pas à réduire de manière conséquente la teneur en COT présent dans l'eau. Seulement 20 à 40 % de molécules organiques solubles présentes dans l'eau sont éliminées.

Quelques exemples d'usines de dessalement par osmose inverse, utilisant le filtre à sable dans leurs procédés de prétraitement sont présentés dans le *Tableau 13*.

Tableau 13 : Exemple d'usines de dessalement avec des filtres à sables comme prétraitement (Voutchkov, 2010)

| **Usine** *Localisation* | **Système de prétraitement** | **Nombre** | **Vitesse d'alimentation** ($m^3.m^{-2}.h^{-1}$) | **Prise d'eau** |
|---|---|---|---|---|
| **Glen Rocky,** *Gibraltar, Espagne* (1400 $m^3$/j**)** | Filtres bicouche sous pression, 90 cm sable, 30 cm Anthracite (1 étage) | 4 | 11 (moy) 16 (max) | 1/3 en surface 2/3 puits côtiers |
| **Ahskelon,** *Israel* (325 000 $m^3$/j) | Filtres bicouche gravitaires (1 étage) | 40 | 8 (moy) 12 (max) | 1km des côtes en "immersion" |
| **Tuas,** *Singapore* (136 000 $m^3$/j) | DAF + Filtre monocouche sable (110cm) | | 10 (moy) 14 (max) | En surface près d'un port |
| **El coloso,** *Chili* (45 400 $m^3$/j) | DAF+ Filtres bicouche sous pression (2 étages) | | DAF: 22-33 Filtre 25 (moy) | En surface près d'un port, présence fréquente de blooms algaux |
| **Fujairah,** *Emirats arabes unis* **(**170 500 $m^3$/j) | Filtre bicouche gravitaires (1 étage) | 14 | 8,5 (moy) 9,5 (max) | En surface, forte teneur en carbone |
| **Kwinana,** *Perth, Australie* (160 000 $m^3$/j) | Filtres bicouche sous pression (1 étage) | 24 | 14 (moy) 18 (max) | Au large |
| **Carboneras,** *Espagne* (120 000 $m^3$/j**)** | Filtres bicouche sous pression (1 étage) | 40 | 12 (moy) 14 (max) | Au large |

La même configuration que les filtres gravitaires, c'est à dire filtre à sable bicouche à un étage, est retrouvée dans les filtres à sables sous pression. Ce type de filtre nécessite un appareillage particulier résistant à la pression. L'un des gros avantages de ce type de filtre est qu'il limite l'utilisation d'un système de pompage pour acheminer l'eau filtrée contrairement aux filtres gravitaires où ce système est nécessaire. De plus en termes de construction et d'installation ce système est moins coûteux que les filtres gravitaires. En effet les filtres sous pression seront utilisés avec des flux d'alimentation plus élevés que pour les filtres gravitaires (25 à 45 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ contre 8 à 15 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$) et donc sont de taille plus petite ce qui limite les coûts de construction. Ces filtres sont donc plus compacts et seront favorisés pour la construction d'une usine sur un petit terrain.

Cependant les filtres à sables gravitaires restent à envisager lors de l'élaboration de la filière de prétraitement. En effet ceux-ci permettent d'éliminer plus efficacement les micro-algues et composés associés présents dans l'eau contrairement aux filtres sous pression. Sous une pression de 0,3 à 0,6 bar, les cellules algales ont tendances à se lyser ce qui relargue une forte concentration en polysaccharides facilement biodégradables et favorise le biocolmatage des membranes d'osmose inverse.

De plus la durée de vie des filtres gravitaires est supérieure aux filtres sous pression (50 à 100 ans, contre 25 ans) et la consommation énergétique est moindre (travail à des pressions plus faible que les filtres sous pression).

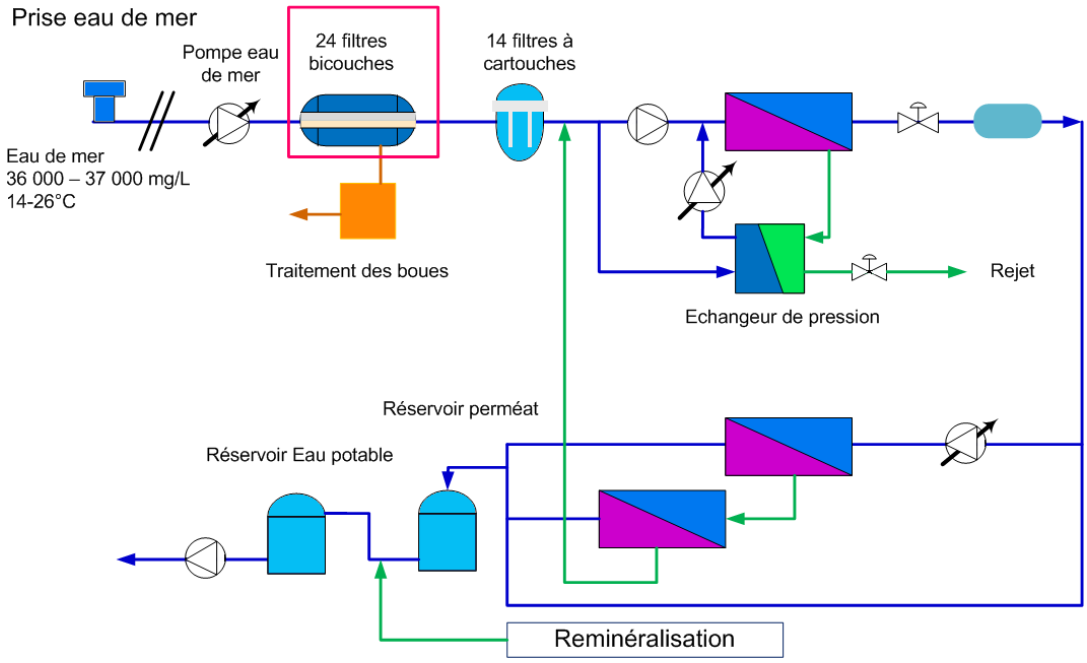



Figure 16 : Schéma de procédé de l'usine de dessalement de Perth en Australie (Bonnelye, 2009).

## II.2. Procédés non conventionnels dits membranaires

Dans le cas des procédés non conventionnels, l'étape de filtration est réalisée par des membranes poreuses au lieu du filtre à sable. La microfiltration sur membranes fibres creuses est, jusqu'à maintenant, la technique la plus utilisée en prétraitement avant l'osmose inverse. Cependant, les membranes d'ultrafiltration commencent à être préconisées dans les prétraitements d'eau de mer préférentiellement aux membranes de microfiltration. En effet, plusieurs études ont montré que l'ultrafiltration permet d'obtenir de meilleurs résultats en terme de qualité d'eau et de performances hydrauliques (Vial *et al.*, 2003 ; Van Hoof *et al.*, 2001 ; Brehant *et al.*, 2002).

Suivant la qualité de l'eau de mer brute à traiter et des performances des membranes, les étapes de coagulation/flottation/sédimentation ou flottation seront nécessaires en amont des membranes (*Figure 17*).

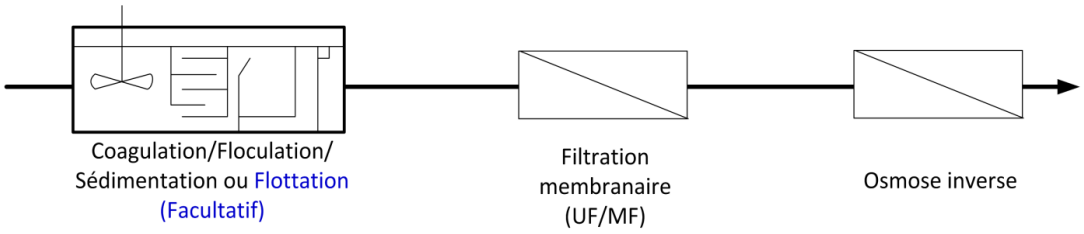



Figure 17 : Filière de prétraitements non conventionnels

Certaines usines fonctionnent également avec une unique préfiltration sous forme d'infiltration dans le sol, avant que l'eau de mer soit prétraitée uniquement avec une étape d'ultrafiltration (*Figure 18*).

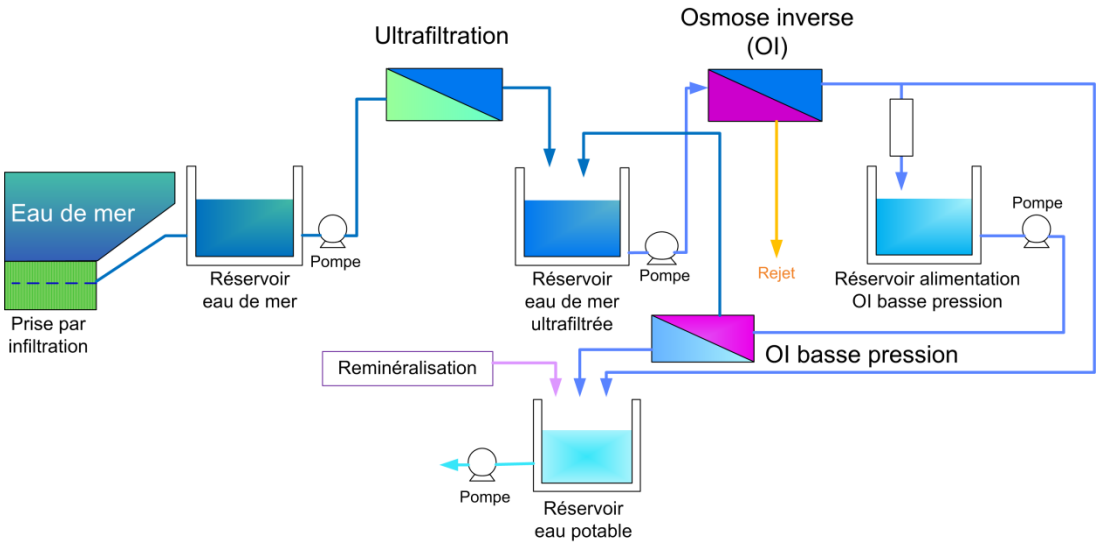



Figure 18: Schéma de procédé de l'usine de dessalement de Fukuoka, Japon (96 000 $m^3$/j)

Les prétraitements par micro- et ultrafiltration permettent l'obtention d'une eau de meilleure qualité comparativement aux procédés conventionnels bien qu'ils ne permettent pas de retenir beaucoup des matières organiques dissoutes. L'eau issue des systèmes membranaires a généralement dans 90 % des installations, une turbidité inférieure à 0,1 NTU et un $SDI_{15}$ inférieur à 3 %/min. De plus, une petite partie des colloïdes est retenue par les membranes d'ultrafiltration.

Cependant, les membranes sont très sensibles au colmatage, notamment en période de bloom algal. Un décolmatage périodique des membranes est alors nécessaire. Plusieurs solutions sont possibles :

- rétro-lavage à l'air comprimé de l'intérieur de la fibre vers l'extérieur,
- rétro-lavage à l'air comprimé et de l'eau
- rétro-lavage à l'air comprimé et de l'eau chlorée
- lavages avec des réactifs chimiques

### II.2.1. Conditions opératoires de filtration

Il existe deux modes de filtration membranaire (*Tableau 15*) :

- filtration sous pression,
- filtration sous vide avec des membranes immergées.

La filtration sous vide présente l'avantage de ne pas ou peu nécessiter d'ajout de coagulant avant la filtration, contrairement à la filtration sous pression. Cette dernière quant à elle est moins sensible à la variation de température de l'eau de mer et elle est plus compétitive économiquement pour les prétraitements d'eaux froides (< 15°C). La filtration sous pression reste le système membranaire le plus souvent rencontré dans les usines de dessalement d'eau de mer par osmose inverse.

Les flux de perméation fixés ou obtenus sont compris entre 50 et 150 $L.h^{-1}m^{-2}$. Les pressions transmembranaires sont généralement de l'ordre de 0,2 à 1,5 bar. Le *Tableau 14*, regroupe les systèmes membranaires utilisés pour l'étape de prétraitement, les flux d'alimentation appliqués et les fournisseurs des systèmes dans le cas de quelques usines de dessalement.

Tableau 14 : Conditions opératoires adoptées sur quelques usines de dessalement avec des membranes comme prétraitement

| **Usine** *Localisation* | **Système de prétraitement** | **Fournisseurs** | **Flux d'alimentation UF** ($L.m^{-2}.h^{-1}$) | **Prise d'eau** |
|---|---|---|---|---|
| **Yu-Han,** *Chine* (34 500 $m^3/j$) | Membrane UF immergées Module fibres creuses | Zenon | 30 à 50 | Au large, en surface |
| **Fukuoka,** *Japon* (96 000 $m^3/j$) | Membrane UF sous pression Module spiralé, retrolavable | NittoDenko | 60 à 80 | En profondeur |
| **Kindasa,** *Arabie Saoudite* (90 000 $m^3/j$) | Filtres à sable sous pression + Membrane UF sous pression Module Fibres creuses | Hydranautics (Nitto denko) | Filtres à sable : 15 à 20 ($m^3.m^{-2}.h^{-1}$) UF : 80 à 100 | Côte, près d'un port |
| **Palm Jumeirah,** *Emirats Arabes unis* (64 000 $m^3/j$) | Membrane UF sous pression Fibres creuses | Norit X flow seaguard | 60 à 80 | Au large, en surface |
| **Colakoglu Steel Mill,** *Turquie* (6 700 $m^3/j$) | Membrane UF sous pression Fibres creuses | Norit X flow Seaguard | 50 à 60 | Au large, en surface |
| **Ad Dur,** *Bahrain* (140 000 $m^3/j$) | Membrane UF sous pression Module spiralé, retrolavable | Nitto Denko | - | Zone industrielle, Portuaire |

### II.2.2. Mode opératoire de la filtration membranaire

Il y a obligatoirement des phases de filtration, rétro-lavage, nettoyage et des tests d'intégrité des membranes lors de l'utilisation des systèmes membranaires.

- Filtration :

La filtration sur membrane poreuse peut être frontale ou tangentielle. Dans le cas d'une filtration frontale l'alimentation arrive perpendiculairement à la membrane, toute l'eau passe ainsi à travers la membrane (*Figure 19* (a)). Pour la filtration tangentielle, l'écoulement se fait parallèlement à la membrane (b)). Une partie seulement de l'eau de mer passe à travers cette dernière. En général, 90 à 95 % du fluide passe à travers la membrane et le reste est recirculé. Dans les deux modes de filtration, il y a accumulation de matière à la surface de la membrane, ce qui réduit le débit de filtration ou augmente la pression trans-membranaire. L'épaisseur du gâteau est plus grande dans le cas d'une filtration frontale et par conséquent la chute du débit (en filtration à pression constante) est plus significative que lors d'une filtration tangentielle.

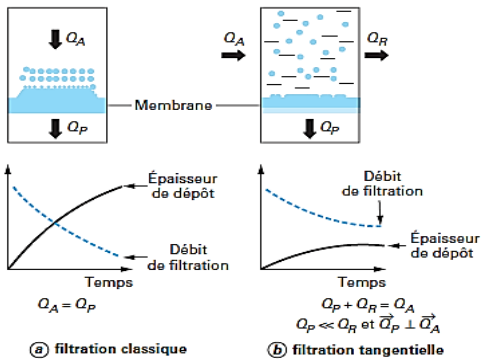



Figure 19 : Principe de la filtration frontale et tangentielle (Aimar, 2010(b); Techniques de l'ingénieur)

La durée des étapes de filtration dans les usines de dessalement sont comprises entre 15 et 60 minutes. (Voutchkov, 2010).

- Rétro-lavage :

Afin de limiter l'accumulation du dépôt sur les membranes des rétro-lavages sont nécessaires au cours de la filtration. Ils sont effectués en envoyant soit de l'eau filtrée avec de l'air dans le sens inverse de filtration de manière en enlever les particules accumulées à la surface de la membrane (*Figure 20*).

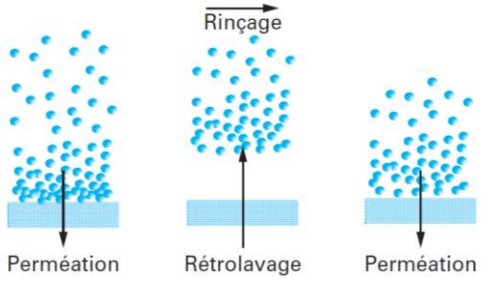



Figure 20 : Mise en œuvre d'un rétro-lavage sur une membrane poreuse *(Aimar, 2010(b) ;* Technique de l'ingénieur*)*

Un rétro-lavage des membranes poreuses utilisées pour la filtration d'eau de mer est souvent opéré toutes les 60 minutes contre toutes les 24 heures pour les FAS. Il dure généralement entre 30 et 60 secondes. Une à deux fois par jour, l'ajout de chlore (entre 25 et 100 mg/L) permet d'améliorer le rétro-lavage et de limiter le biocolmatage de la membrane.

- Nettoyage (chimique) :

Le rétro-lavage standard ou optimisé par l'ajout de chlore, ne permet pas d'enlever complètement les particules accumulées à la surface de la membrane. Un nettoyage chimique est donc nécessaire. En général, le nettoyage chimique a lieu après un à trois mois de fonctionnement des installations membranaires ou dès que la pression trans-membranaire (PTM) atteint 1 à 1,5 bar pour les membranes sous pression (1 bar pour les membranes immergées). L'acide citrique (pH faible), la soude (NaOH) ou l'eau de javel (NaOCl) sont les agents chimiques utilisés pour le nettoyage. Ils sont recirculés dans le module membranaire pendant 8 à 24 h.

- Test d'intégrité :

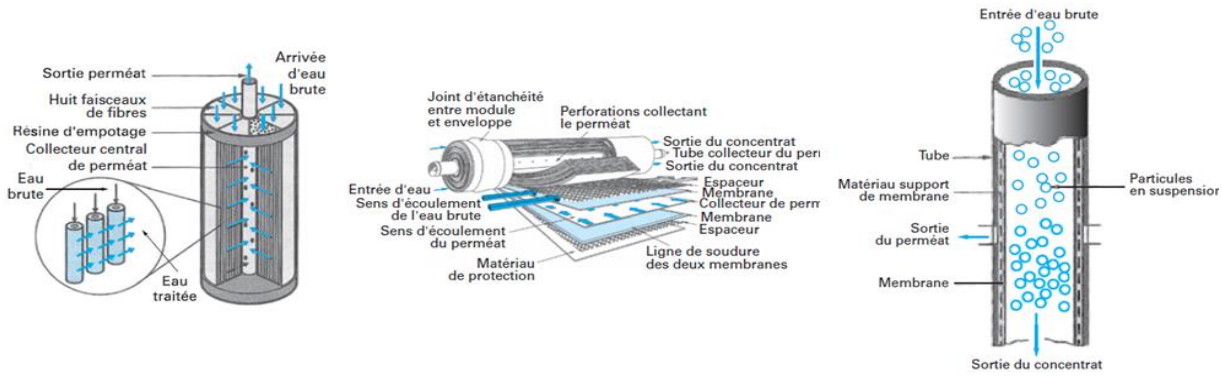
Toutes les installations membranaires sont équipées d'un test d'intégrité afin de déceler tous dysfonctionnements, craquelures ou casses au niveau des membranes utilisées lors de l'utilisation de membrane fibres creuses (Chapitre 1, II.2.3.). Ce test est réalisé en enlevant le module membranaire de la chaine de fonctionnement. L'eau est purgée du système et de l'air est injecté à la place à une pression comprise entre 0,3 et 1 bar. L'évolution de la pression de l'air est ensuite suivie tout au long du test. S'il y a une chute de pression trop importante c'est le signe d'une rupture de fibre. Le test est considéré comme satisfaisant, si au bout de 5 minutes, la chute de pression est inférieure à 10% de la pression initialement fixée. Cependant, le mode et les conditions opératoires du test d'intégrité varient suivant le type de membrane, leur configuration et les fournisseurs.
La mesure de la turbidité du perméat permet de faire un test d'intégrité en gardant le module dans la chaine de fonctionnement. La comparaison de la turbidité du perméat du module considéré avec la

turbidité moyenne de tous les modules et des autres racks permet de mettre en évidence d'éventuelles fuites sur ce module.

### II.2.3. Matériaux membranaires et géométries utilisés dans les usines de dessalement

Les matériaux rencontrés pour l'élaboration des membranes de prétraitement d'eau de mer sont le polyethersulfone (PES), le prolypropylène (PP), le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et le polysulfone (PSf). Tous ces matériaux sont de types organiques et sont hydrophiles, ce qui présente deux avantages : les membranes sont plus facilement perméables à l'eau et les molécules organiques (hydrophobes) adhèrent moins à leur surface (limitation du colmatage). Parmi ces matériaux le plus utilisé est le polyfluorure de vinylidène (PVDF ; Pearce, 2007). Certains matériaux comme le PVDF ou le PSf qui sont hydrophobes sont modifiés par des additifs en quantité minoritaire de manière à augmenter l'hydrophilie et la perméabilité de la membrane à l'eau.

Les membranes les plus répandues dans le traitement de l'eau de mer sont de type fibres creuses (FC), tubulaires ou spiralées (*Figure 21*).




a) b) c)

Figure 21: Différentes géométries membranaires [a) fibres creuses, b) spiralée et c) tubulaire] utilisées dans les modules membranaires de prétraitement (*Remigy et al., 2007* ; Technique de l'ingénieur)

Selon la géométrie des membranes, celles-ci peuvent fonctionner suivant deux configurations ; soit interne-externe soit externe- interne (*Figure 22*). Les termes externe et interne sont associés au sens de circulation du fluide. Ainsi, dans le cas d'une filtration externe-interne, le liquide d'alimentation arrive du côté extérieur des fibres et le perméat est récolté à l'intérieur. En configuration interne-externe, la suspension à filtrer arrive à l'intérieur de la membrane et le perméat est récolté à l'extérieur.

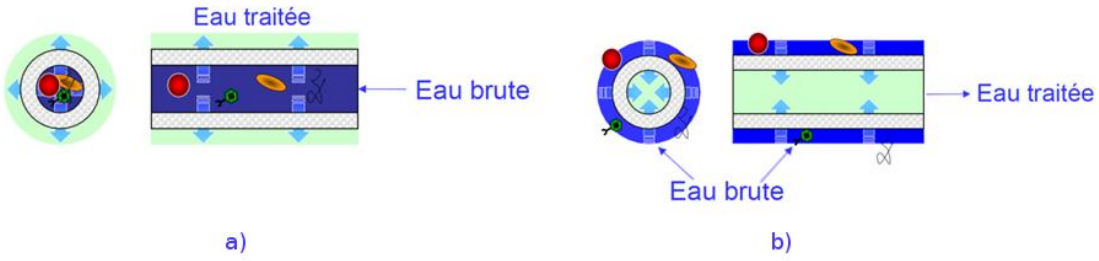



Figure 22 : Mode de filtration. a) Interne-Externe. b) Externe-Interne (Pall Corporation)

La configuration interne-externe permet d'avoir un meilleur contrôle des flux et donc une distribution plus uniforme, tandis que la configuration externe-interne réduit la perte de charge subit au niveau du module et est moins sensible au colmatage et à la quantité de solides présents dans l'eau de mer.

Les membranes fibres creuses (FC) ont la particularité de pouvoir travailler dans les deux configurations, suivant la localisation, à l'intérieur ou à l'extérieur, de la peau active, tandis que les membranes tubulaires sont souvent utilisées dans la configuration interne-externe. Les fibres creuses possèdent un rapport surface membranaire/volume élevé, ce qui les rendent compactes. Elles peuvent être également facilement nettoyées par rétro-lavage. Leur fonctionnement peut s'effectuer à de faible pression (0,2 à 1 bar), et enfin la perte de charge dans le module est faible (0,1 à 1 bar).

L'ultrafiltration sous pression sur membranes à fibres creuses est la technique la plus utilisée en prétraitement d'osmose inverse (*Figure 18*). Le mode de filtration est généralement frontal, de l'extérieur de la fibre vers l'intérieur.

### II.2.3. Fournisseurs de membranes poreuses pour eau de mer

Les principaux fournisseurs des membranes utilisées comme procédé de prétraitement d'eau de mer sont : GE Zenon, Pall Corporation, Memcor (Siemens), Norit X Flow (Pentair), Dow, Polymem et INGE (BASF company) (Furukawa, 2006). Le *Tableau 15* regroupe les configurations des différents membranes misent sur le marché pour les différents fournisseurs pour le prétraitement d'eau de mer dans les usines de dessalement.

D'une manière générale, les membranes utilisées dans le prétraitement d'eau de mer, sont des membranes fibres creuses en PVDF, utilisées sous pression en mode frontal avec une filtration de l'extérieure vers l'intérieure des fibres.

Tableau 15 : Synthèse des fournisseurs de membranes, leur membranes et caractéristiques utilisés dans les usines de dessalement (Pearce, 2007)

| **Membrane** | **Type** | **Diamètre moyen des pores** | **Matériau** | **Configuration** | **Mode de filtration** |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeeweed (ZW100) | UF (sous pression) ; FC | 0,02 µm | PVDF modifié | Ext-Int | Frontale |
| Zeeweed (ZW50) | MF (immergé) ; FC | 0,2 – 0,4 µm | PVDF modifié | Ext-Int | Frontale |
| Pall Aria | MF (sous pression) ; FC | 0,04-0,10 µm | PVDF | Ext-Int | Frontale |
| Memcor CP | UF (sous pression) ; FC | 0,04 µm | PVDF | Ext-Int | Frontale |
| Memcor CS | UF (immergé) | 0,02µm | PVDF ou PP | Ext-Int | Frontale |
| Omexell | UF (sous pression) | 0,03 µm | PVDF modifié | Ext-Int | Frontale |
| Polymem UF | UF (sous pression) | 0,01-0,02 µm | PSf modifié | Ext-Int | Frontale |
| Seaguard | UF (sous pression) | 0,05 µm | PES | Int-Ext | Frontale |
| Dizzer | UF (sous pression) | 0,02 µm | PES modifié | Int-Ext | Frontale |

MF= Microfiltation ; UF = Ultrafiltration ; FC= fibres creuses ; Ext-Int= Externe-Interne

### *II.3. Stratégie de prétraitement*

Suivant la qualité de l'eau à traiter en entrée, différentes stratégies et systèmes de prétraitement seront mis en place (*Voutchkov, 2010*) L'eau à traiter est caractérisée via plusieurs paramètres globaux tels que la turbidité, le SDI et la teneur en COT.

Pour une eau faiblement chargée (Turbidité, $SDI_{15}$, COT faibles) un simple système de cartouche ou filtre à poche peut convenir en prétraitement d'OI. Alors que pour une eau chargée, le système de prétraitement sera plus lourd et nécessitera l'ajout d'un étage de filtre à sable et/ou un dispositif de flottation et ou des filtrations membranaires. (*Tableau 16*)

Tableau 16 : Stratégies de prétraitement en fonction de la qualité de l'eau brute

| **Qualité eau brute** | | **Systèmes de prétraitement recommandés** |
|---|---|---|
| Eaux faiblement chargées | Turbidité <0,1 NTU<br>$SDI_{15}$ < 2; COT < 1mg/L | Cartouche ou filtre à poches |
| | 0,1 NTU ≤ Turbidité < 5 NTU<br>$SDI_{15}$ < 5; COT < 1mg/L | $FAS_{bicouche}$ (1 étage) + Cartouche<br>Ou<br>MF/UF |
| Eaux chargées | 5 NTU ≤ Turbidité < 30 NTU<br>$SDI_{15}$ > 5<br>COT (bloom modéré) < 4 mg/L | $FAS_{bicouche}$ (1 étage)+ Cartouche<br>Ou<br>MF/UF |
| | 30 NTU < Turbidité < 50 NTU<br>$SDI_{15}$ > 5; COT (bloom sévère) ≥ 4mg/L<br>ou forte présence d'hydrocarbures | Sédimentation/DAF + $FAS_{bicouche}$ (1 étage) + Cartouche<br>Ou<br>Sédimentation/DAF + MF/UF |
| | Turbidité >50 NTU<br>$SDI_{15}$ > 5; COT (bloom sévère) ≥ 4mg/L<br>et/ou forte présence d'hydrocarbures | Sédimentation/DAF + $FAS_{bicouche}$ (2 étages) + Cartouche<br>Ou<br>Sédimentation/DAF + MF/UF |

Le choix d'une stratégie de prétraitement économiquement viable se fera donc en fonction de la localisation de l'usine et donc de la qualité de l'eau à traiter. La connaissance et la caractérisation de l'eau de mer brute est donc un facteur primordial pour la conception, la mise en place de la filière des prétraitements ainsi que leurs bons fonctionnements.

## II.4. La nanofiltration en remplacement du 1er étage d'OI

### II.4.1. Nanofiltration (NF)

La NF est un procédé de filtration membranaire dont les mécanismes de transfert se situent entre ceux de l'OI et ceux de l'ultrafiltration (UF). De la même façon que l'osmose inverse, la nanofiltration peut aussi être utilisée pour le dessalement d'eau (Dach, 2008).

Le terme de « nanofiltration » signifie que les membranes retiennent des composés de dimensions nanométriques. Le seuil de coupure de ces membranes (*molecular weight cut off* (MWCO), masse molaire au-delà de laquelle tous les composés, ou molécules, de tailles supérieures sont retenus à plus de 90%) se situe entre 200 et 1000 Dalton (1 Da = 1 g/mol), ce qui correspond à une taille de pore de l'ordre du nm.

Les membranes de nanofiltration ont une surface chargée qui leur permet d'avoir une grande sélectivité envers les ions ou les molécules chargées. Les membranes de nanofiltration peuvent être utilisées pour la séparation de molécules organiques neutres, pour la séparation d'ions multivalents (fortement retenus) ou encore pour la séparation d'ions monovalents (partiellement retenus).

### II.4.2. La NF en remplacement du 1er étage d'OI

Une nouvelle approche du dessalement de l'eau de mer est l'utilisation de la nanofiltration en remplacement du 1er étage de l'OI (Dach, 2008). Deux cas concrets sont déjà mis en application dans deux usines de dessalement et ont montré des résultats encourageants pour prendre en compte la nanofiltration comme système de prétraitement membranaire.

En effet, une usine de dessalement d'eau de mer par procédé de distillation Flash (Sharjah, Emirats Arabes Unis) a pu augmenter sa capacité de production de 40 % grâce à la mise en place d'un système de prétraitement par Nanofiltration (*BESEIX Sanotec, 2008*)

La nanofiltration a aussi été testée dans une usine de dessalement d'eau de mer par osmose inverse ; l'usine d'Umm Lujj située en Arabie Saoudite qui a vu le jour en 1986 a été agrandie, par l'ajout d'un système de prétraitement par nanofiltration, en septembre 2000. Il s'agit de la première usine d'osmose inverse d'eau de mer au monde qui a utilisé la nanofiltration en tant que prétraitement d'eau de mer avant osmose inverse (Hassan *et al.* 1998, 2000, 2002).

L'unité de démonstration est constituée d'une étape de préfiltration suivie par l'unité de nanofiltration. La préfiltration consiste en une coagulation ($FeCl_3$), puis d'une filtration granulaire bicouche (sable fin + anthracite) suivie par un filtre à sable fin et un filtre à cartouche 10 µm. L'unité de nanofiltration est alimentée par une pompe haute pression pouvant aller jusqu'à 28 bar ; le pH est ajusté à 6,6 pour éviter l'entartrage. La nanofiltration permet d'éliminer la turbidité et les micro-organismes mais aussi de réduire considérablement la quantité d'ions et en particulier les ions calcium et magnésium responsables de l'entartrage. L'eau en sortie du prétraitement NF est donc partiellement dessalée et de qualité bien supérieure à l'eau brute ce qui devrait limiter les problèmes rencontrés sur l'osmose inverse.

D'une manière générale, la nanofiltration peut présenter des avantages, en étant utilisée en amont de l'osmose inverse (*Tableau 17).* Ainsi, elle permet de produire de l'eau pour l'alimentation de l'osmose inverse avec un rejet très important du carbone organique dissous (COD). Une part de ce COD (0 à 90 %) est le carbone organique dissous biodégradable (CODB), il représente la part du COD qui peut être

assimilé par les bactéries (*Agbekodo, et al., 1995*) (*Hassan, et al., 2000*). Sa réduction évite donc le biocolmatage de l'osmose inverse.

Par ailleurs, la nanofiltration permet de diminuer fortement le titre hydrotimétrique (T.H. : indice de mesure de la dureté de l'eau) de l'eau destinée au second étage d'osmose inverse. Il est dû principalement à la présence des ions $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$.

Chaque type de membrane de nanofiltration a une influence variable sur la rétention des différents composés. L'opérateur devra choisir la membrane qui s'adapte le mieux à ses objectifs : favoriser le flux de perméat ou la rétention principalement.

Ce procédé fonctionne dans une gamme de pression allant de 3 à 20 bar, ce qui est bien inférieure à la gamme de pression utilisée en OI (≈ 60 bar). Les membranes étant poreuses les flux de perméat sont plus importants qu'en OI (membranes denses) (Dach, 2008).

Tableau 17 : Avantages de la nanofiltration en traitement de l'eau

| Paramètres | Commentaires | Références |
|---|---|---|
| COD (Carbone Organique Dissous) | ○ inférieur à 0,25 $mg_C$/L dans le perméat de NF<br>- rétention d'environ 95 %<br>- prévention du colmatage organique des membranes d'OI | (*Agbekodo, et al., 1995*) (*Ventresque, et al., 2000*) |
| CODB (Carbone Organique Dissous Biodégradable) | ○ inférieur à 0,1 $mg_C$/L dans le perméat de NF (rétention quasi-totale)<br>○ diminution des nutriments disponibles pour les bactéries<br>- prévention de la formation de biofilms<br>- diminution des quantités de chlore nécessaire pour le maintien de la qualité de l'eau dans le réseau de distribution, s'il s'agit du dernier étage avant la distribution. | (*Agbekodo, et al., 1995*) |
| T.H. (Titre Hydrotimétrique : $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$) | ○ rétention pouvant dépasser 90 % en fonction du choix des membranes<br>- prévention du colmatage inorganique (tarte)<br>- adoucissement de l'eau | (*Al-Sofi, 2000*) (*Hassan, et al., 2000*) (*Pontié, et al., 2004*) (*Hilal, et al., 2007*) |
| TDS (*Total Dissolved Solids*) | ○ rétention de l'ordre de 60 % en fonction du choix des membranes<br>- diminution de la salinité de l'alimentation de l'OI<br>- diminution de l'énergie consommée dans le second étage d'OI | (*Al-Sofi, 2000*) (*Pontié, et al., 2004*) |
| Taux de conversion | ○ 50 à 95 % en fonction du type d'installation<br>- diminution de la quantité d'eau rejetée par l'installation. Gain de 30% par rapport à l'OI<br>- meilleur flux de perméat qu'en OI (environ deux fois plus important) ce qui implique une augmentation de la production de l'ensemble de l'installation | (*Al-Sofi, 2000*) (*Ventresque, et al., 2000*) (*Lo, et al., 2008*) |
| ΔP | ○ toujours inférieure à 30 bar en NF industrielle (contre 60 bar dans le cas d'un premier étage d'OI)<br>- économie d'énergie électrique sur le premier étage<br>- investissements moindres sur le premier étage | (*Hassan, et al., 2000*) (*Ventresque, et al., 2000*) |
| $P_s$ (P seuil) | ○ Ps plus faible en nanofiltration qu'en osmose inverse. $P_S = \sigma\Pi$ : La pression seuil est la pression efficace à partir de laquelle les premières gouttes de perméat sont observées. | (*Dach, 2008*) |
| $SO_4^{2-}$ | ○ abattement > 97 % en nanofiltration<br>- indicateur de l'intégrité, voire de durée de vie | (*Al-Sofi, 2000*) (*Hassan, et* |

| | | |
|---|---|---|
| | | *al., 2000*) |
| $SDI_{15}$ (Silt density index) | ○ < 3 %/min dans le perméat de NF<br>- abaissement du pouvoir colmatant de l'eau | (*Hassan, et al., 2000*) |

Au vu de ces différents résultats, la nanofiltration semble être une opération appropriée pour le prétraitement d'eau de mer avant osmose inverse.

## II.5. Types de colmatage rencontrés dans les opérations unitaires de la filière de dessalement

### II.5.1. Mécanisme de rétention dans la filtration granulaire

En filtration granulaire, le colmatage du média filtrant est dû aux particulues en suspensions présentes dans l'eau de mer à traitée, les matières colloïdales et solubles n'étant presque pas retenues.

Trois phénomènes de rétention sont généralement considérés en filtration en milieux poreux (McDowell-Boyer *et al.*, 1986) ; formation d'un gâteau, piégeage dans les pores et adsorption (*Figure 23*). Les deux premiers phénomènes font appels à des propriétés mécaniques des particules à filtrer alors que dans le phénomène d'adsorption il est question des propriétés physico-chimiques des particules.

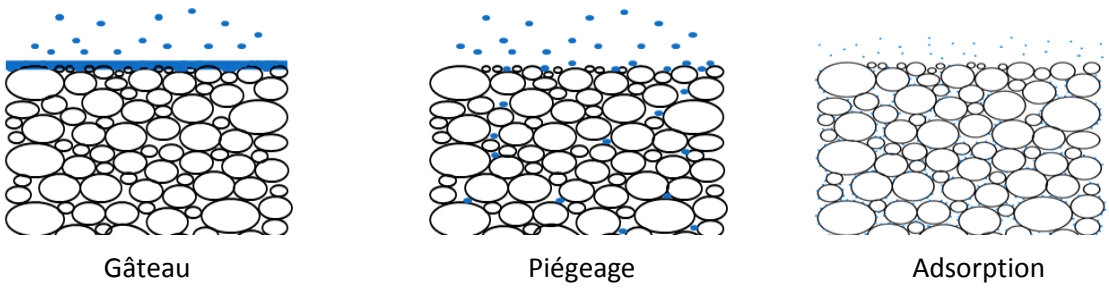



Figure 23 : Mécanismes de colmatage généralement considérés en filtration sur milieu poreux (McDowell-Boyer *et al.*, 1986)

- *Rétention des particules par la formation d'un gâteau*

Lors de la rétention de type gâteau, les particules et agrégats de tailles supérieures ou égales aux pores constitués par le milieu poreux, se déposent directement à la surface, ce qui entraîne une augmentation de la pression au cours de la filtration. Une compression du gâteau engendre une diminution de l'épaisseur et de la porosité de ce dernier.

- *Rétention par piégagee des particules dans les pores du média filtrant*

Dans le cas des milieux poreux granulaires non sphériques, comme du sable naturel par exemple, les particules peuvent également être retenues par piégeage des particules au niveau de la surface des grains eux-mêmes, sur des zones où la vitesse est nulle (McDowell-Boyer *et al.*, 1986).

D'après Mcdowell-Boyer *et al.* (1986) et Benamar *et al.* (2007), la détermination du rapport du diamiètre des grains du média ($d_g$) sur le diamètre moyen des particules en suspensions à filtrer ($d_p$) permet de déduire les mécanismes prépondérants mis en jeu (*Tableau 18*). Selon McDowell-Boyer *et al.* (1986), si le rapport $d_g/d_p$ est inférieur à 10 alors la formation d'un gâteau sera priviliégiée, les particules qui ont un diamètre moyen supérieur aux diamètres des pores, ne peuvent pas passer à travers le média filtrant et se déposent à la surface du lit. Si le rapport $d_g/d_p$ est compris entre 10 et 20, 30 % du volume des pores peut se retrouver occupé par des particules retenues par le média filtrant. Dans le cas de petites particules, où $d_g/d_p$ est supérieur à 50, seulement 0,05 % du volume des pores serait occupé. Pour Benamar *et al.* (2007), à partir d'un rapport du diamètre de grain du média sur le diamètre des particules en suspensions, la rétention mécanique peut être négligée.

Tableau 18 : Détermination du type de rétention mécanique prédominante en fonction de la détermination du rapport $d_g/d_p$

| Condition | Caractéristiques du colmatage | Références |
|---|---|---|
| $d_g/d_p < 10$ | Formation d'un gâteau | Mc Dowell-Boyer *et al.*, 1986 |
| $10 < d_g/d_p < 20$ | 30 % du volume des pores occupé | |
| $d_g/d_p > 50$ | 0,05 % du volume des pores occupé | |
| $d_g/d_p > 20$ | Rétention mécanique négligée | Benamar *et al.*, 2007 |

- *Phénomène d'adsorption*

Les particules transportées par convection-diffusion peuvent venir s'adsorber au niveau de la surface des grains sous l'effet des interactions physico-chimiques (Djehiche *et al.*, 2009).

### II.4.2. Colmatage des procédés membranaires

#### *II.4.2.1. Espèces responsables du colmatage*

Les espèces responsables du colmatage des membranes poreuses (MF/UF) sont les mêmes espèces qui colmatent les membranes d'osmose inverse et de nanofiltration. Le biocolmatage et les matières organiques naturelles sont responsables majoritairement du colmatage des membranes. Le biocolmatage dépend en général de la concentration et de la spécificité des micro-organismes présents dans l'eau, la concentration en nutriments, la température de l'eau et de la quantité de matière facilement biodégradable présente. Cette dernière est un facteur important à prendre en compte

(*Voutchkov, 2010*). Les principales substances de la matière organique naturelle possèdent un fort pouvoir colmatant pour les membranes. Les composés les plus colmatants sont les polysaccharides, les colloïdes organiques, les protéines et les substances humiques.

Les substances humiques peuvent former des ions chélates avec les métaux tels que le fer. La composition et les caractéristiques des acides humiques est donc à prendre en compte dans les systèmes de prétraitement utilisant des composés ferriques comme sources de coagulants, puisque l'association des deux peut former un gel à la surface de la membrane. Habituellement les membranes hydrophiles sont moins sensibles au colmatage par les substances humiques. Les substances humiques, sous leur forme naturelle, ne sont pas facilement biodégradables et ne servent pas de nourriture aux bactéries pour se développer à la surface des membranes. Cependant, si elles sont oxydées avec du chlore ou d'autres oxydants, elles peuvent le devenir, ce qui augmenterait le développement des bactéries et donc du biocolmatage à la surface de la membrane.

Du point de vue de la distribution en taille, la MON de haut poids moléculaires est la fraction responsable majoritairement du biocolmatage, dont les principaux constituants sont les acides humiques et les polysaccharides. Le colmatage est principalement de type gâteau. Il est donc réversible et le biofilm peut être en grande partie éliminé avec des systèmes de rétro-lavage ou des nettoyages chimiques.

Concernant les fractions hydrophiles (HPI), hydrophobes (HPO), et transphiliques (TPI), leurs rôles et leurs impacts dans le biocolmatage varient en fonction des caractéristiques de la membrane de filtration. Plusieurs études ont été réalisées sur l'effet de la matière organique naturelle lors de la filtration membranaire (UF/MF) (Annexe II). Il est difficile avec ces études de déterminer les fractions les plus colmatantes par rapport aux autres vu le nombre de paramètres entrants en jeu. De plus ces études ont principalement été réalisées sur des eaux de surfaces et non de l'eau de mer. Néanmoins les espèces le plus souvent retrouvées et citées comme étant les plus colmatantes sont les substances humiques (HPO) et les polysaccharides (HPI). En prenant en compte ces informations dans un cas de bloom algal, il est possible que l'augmentation significative de la teneur en sucres et donc des polysaccharides risque d'augmenter l'intensité du colmatage des membranes et que la fraction en grande partie responsable sera la fraction hydrophile de haut poids moléculaires.

#### *II.5.2.2. Mécanismes de colmatage*

Différents types de colmatage peuvent être rencontrés à la surface des membranes qui fonctionnent en mode de filtration frontale ; un simple dépôt avec une formation d'une couche de particules à la surface de la membrane ou des blocages des pores plus ou moins complet de la membrane. (*Figure 24*) (*Aimar et al., 2010(b)*).

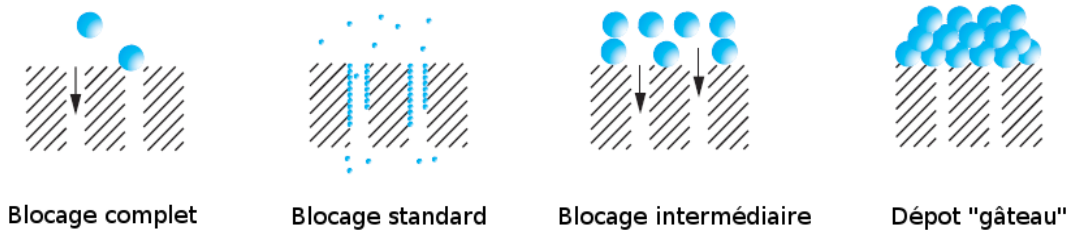



Figure 24 : Différents types de colmatages rencontrés lors d'une filtration frontale (Aimar *et al.*, 2010(b))

Généralement le colmatage par dépôt d'un gâteau à la surface de la membrane est réversible, contrairement aux colmatages par blocages de pores qui peuvent être irréversibles. Le colmatage réversible est défini comme les matières colmatantes qui ont été enlévées par arrêt de filtration, rinçage à l'eau ou par rétro-lavages. Le terme colmatage irréversible est utilisé pour les matières colmatantes éliminées ou lors des nettoyages chimiques. Les différents types de colmatage mettent en jeu des phénomènes d'adsorption et d'adhésion qui peuvent accentuer le colmatage et le rendre irréversible et qui nécessitera des nettoyages chimiques plus drastiques de la membrane. En fonction des types de particules colmatantes, les mécanismes de colmatage mis en jeu seront différents. Le mécanisme de colmatage supposé, les causes et les effets de celui-ci pour chaque espèce colmatante sont présentés dans le *Tableau 19*.

Tableau 19 : Différents types de colmatage et mécanismes associés pour des membranes poreuses ou denses (Moonkhum *et al.*, 2010)

| Espèces | Types mécanismes | Causes | Effets |
|---|---|---|---|
| Colloides | Dépôt (Gâteau) | Accumulation de particules et de macromolécules, sur, dans et près de la membrane | Création d'une couche résistante supplémentaire pour le flux. |
| Autre Matière organique (protéines, polysaccharides, etc.) | Adsorption | Formation d'une couche chargée négativement (avec l'apparition d'une résistance hydraulique). | Formation d'une couche cohésive à la surface de la membrane. |
| | | Interaction entre les micro-organismes et les composés organiques | Accentuation de la formation d'un biofilm |
| Inorganiques (Fe, Si, Al, Ca, P, S,…) | Dépôt (Gâteau) | Accentuation du phénomène de concentration polarisation (par déposition de sels à la surface de la membrane) | Précipitation des sels, entartrage |
| Biocolmatage (bactéries, algues, champignons,…) | Adhésion | Adhésion des micro-organismes sur la membrane, formation d'un biofilm | Biodégradation enzymatique des membranes par les bactéries, réduction de la durée de vie des membranes |

#### *II.5.2.3. Impact du colmatage*

Les conséquences du colmatage sur le fonctionnement des unités de prétraitements membranaires sont similaires à celles sur l'unité de dessalement par osmose inverse. L'apparition d'un colmatage sur les membranes de prétraitement entraîne :

- la diminution du flux de perméat, ce qui provoque l'augmentation de la pression transmembranaire de travail afin de maintenir un flux de perméat constant
- l'augmentation des fréquences des nettoyages chimiques, des quantités d'agents chimiques utilisés
- la diminution de la durée de vie des membranes

## II.6. Cas des blooms algaux : les procédés de prétraitement et la recherche ?

Deux grandes solutions peuvent être envisagées pour lutter contre les blooms algaux dans les filières de prétraitement; soit utiliser des moyens de lutte *in situ*, directement dans les océans ou avant la prise d'eau de mer, soit utiliser des moyens de lutte pendant les étapes de prétraitement.

La première solution semble plus utilisée dans l'aquaculture. De l'argile est ajoutée dans l'eau de mer en tant qu'algicide (Beaulieu *et al.*, 2005 ; Sengco *et al.*, 2004). Ce traitement est un moyen efficace et peu coûteux pour éliminer des cellules algales dans le cas de faibles courants marins, ce qui n'est pas le cas près des côtes (marées, forts courants). De plus, les impacts environnementaux dus à l'ajout d'argile sont encore méconnus. L'accumulation d'argile sur les fonds marins affecte d'autres espèces planctoniques présentes dans la colonne d'eau et d'autres organismes vivants sur ces fonds.
D'autres recherches sont en cours. Elles concernent l'utilisation d'algicides naturels présents dans l'écosystème marin pour éviter les impacts environnementaux. Cependant, les quantités disponibles dans l'écosystème ne sont pas suffisantes pour l'élimination des micro-algues (Anderson *et al.*,2001 ; Doucette *et al.*, 1999 ; Jeong *et al.*,2008).

La deuxième solution, qui consiste à éliminer les micro-algues lors des étapes de prétraitement, semble donc plus envisagée pour les usines de dessalement d'eau de mer. Suivant la qualité de l'eau de mer à filtrer et donc la présence ou non de blooms algaux, différentes stratégies de prétraitement dans les usines de dessalement seront mises en place. Si la région où se trouve une usine de dessalement subit de manière saisonnière des blooms algaux, les performances des prétraitements classiques seront limitées en termes de rétention des micro-algues, de matière organique dissoute ainsi qu'en termes de productivité.

En cas de blooms algaux, le procédé de prétraitement qui semble être couramment utilisé est la flottation. Il vient en plus des étapes de prétraitement habituelles. En 2005, le développement du système pilote AquaDAF (Dégremont) installé sur l'usine de Coloso au Chili a permis de faire face aux épisodes de blooms algaux subis par l'usine. Le système précédent (coagulation/floculation + FAS) ne permettait pas d'obtenir des valeurs de $SDI_{15}$ adéquates en entrée du module d'osmose inverse contrairement aux procédés munis de l'AquaDAF (Petry *et al.*, 2007). D'après l'étude, la concentration en COT de l'eau à traiter était de 1,0-2,0 $mg_C$/L avec une concentration en micro-algues de 2-255 cellules/mL dont 8 à 100 % étaient des diatomés. Ces paramètres laissent supposer que les types de blooms rencontrés sont encore légers (relativement dilués) (*Tableau 16*). L'utilisation de la flottation est encourageante, mais reste-t-elle efficace si elle subit des blooms plus sévères ? Et sur de longues durées?

Lors de l'apparition des blooms, les filières de dessalement éprouvent des difficultés pour produire de l'eau potable dans de bonnes conditions. La teneur en micro-algues est trop importante pour les systèmes de prétraitement actuels. Les blooms algaux augmentent la quantité de matières organiques et colmatantes ce qui accentue le biocolmatage ainsi que les performances des systèmes.

Actuellement aucun procédé spécifique pour éliminer tous les blooms algaux n'est présent sur le marché du dessalement. Le problème est complexe puisqu'il nécessite d'être adapté selon les types de blooms (concentration, espèces) rencontrés.

Les procédés actuels ne semblent pas en mesure de limiter efficacement le colmatage des membranes. Il est nécessaire de rechercher de nouvelles solutions. Idéalement ces solutions devraient pouvoir à la fois être intégrées dans une filière de prétraitements lors de la conception de futures usines, mais elles devraient aussi pouvoir être rajoutées dans des usines déjà construites et qui ont déjà leurs systèmes de prétraitement en fonctionnement.

Actuellement, la recherche de solution s'oriente donc vers l'optimisation de procédés existants et les efforts sont concentrés plus particulièrement sur les étapes de prétraitement avant la filtration sur sable ou membranaire (FAS ou MF/UF). Plusieurs solutions sont envisagées comme par exemple, une étape de préoxidation avant la coagulation/floculation, une électro-coagulation ou encore l'ajout de poudre de charbon actif dans l'eau de mer.

### II.5.1. Optimisation de l'étape de coagulation/floculation :

La majorité des usines actuelles possède un bassin de coagulation/floculation. L'optimisation de cette étape permet d'être appliquée sur un système déjà existant sans transformation majeure du système peu importe le choix de filtration. L'amélioration de la coagulation se fait par une préoxydation. Les préoxydants généralement utilisés sont l'ozone, le chlore ou le permanganate (Liang *et al.*, 2008 (a) ;

Babel *et al.*, 2010 ; Chen *et al.*,2009 ; Kim *et al.*2005). Une synthèse des différents procédés de prétraitements mis en œuvre lors de blooms algaux sont présentés dans l'Annexe III.

Une préoxidation avant coagulation, permet d'améliorer le taux de rétention de micro-algues. Cependant la majorité des études a été réalisée sur des eaux de surface, sur la micro-algue *Chlorella Vulgaris* ou la cyanobactérie *Microcystis aeroginosa*. Les résultats peuvent différer suivant l'eau de mer et les espèces micro-algales étudiées. Le coagulant principalement utilisé dans les études est l'aluminium, alors que le plus couramment utilisé dans les usines de dessalement est le chlorure ferrique.

L'avantage du permanganate de potassium est qu'il inactive les micro-organismes et favorise *in situ*, la production d'un coagulant dérivé de la micro-algue. Le permanganate réagit avec la membrane plasmique de la cellule pour former du $MnO_2$ dans les flocs contenant les micro-algues ce qui entraîne un changement de densité au niveau du floc et favorise le procédé de coagulation/floculation. Cette réaction entraîne cependant la libération de composés organiques dans le milieu ce que l'on cherche à éviter (Chen *et al.*, 2005). L'utilisation à forte dose de permanganate entraîne aussi une coloration de l'eau à traiter néfaste pour la consommation humaine.

L'ozone provoque la libération de matières organiques extracellulaires, qui rend la coagulation plus facile mais fait croître le nombre de trihalométhanes (THM). Les THM sont des composés chimiques obtenus généralement après réaction entre la matière organique naturelle et l'ajout de chlore pour la désinfection et ils peuvent présenter un risque pour la santé humaine.

D'autres optimisations de l'étape de coagulation ont été étudiées, comme l'électro-coagulation. (Gao *et al.*, 2010 (a)) qui peut elle aussi être optimisée en présence de chlore (Gao *et al.*,2010 (b)). L'électro-coagulation consiste à plonger des électrodes d'aluminium ou de fer dans le bassin de coagulation. Le passage d'un courant entre les deux électrodes et dans la solution à traiter va libérer l'agent coagulant $Fe^{3+}$ ou $Al^{3+}$ dans la solution et ceux-ci vont agir sur les micro-algues. Ce traitement semble plus efficace avec des électrodes en aluminium plutôt qu'en fer (Annexe III). Le principal inconvénient de cette optimisation est qu'elle accentue l'utilisation de produits chimiques, dont les effets peuvent être néfastes pour l'environnement lors de rejet.

Abandonnée quelques années plus tôt, la technique utilisant des ultra-sons refait surface. Associée au prétraitement de coagulation, elle permettrait d'obtenir une meilleure élimination des micro-algues (Liang *et al.*, 2009). Les ultrasons facilitent l'élimination des micro-algues par coagulation sans pollution secondaire. Avec des paramètres optimisés, cette technique permet de casser les vésicules de gaz présentes dans la cellule des micro-algues, ce qui améliore la sédimentation/décantation des flocs formés (changement de densité) sans pour autant casser la membrane des cellules et ainsi libérer les

substances présentes dans les micro-organismes Liang *et al.* (2009*)* ont montré que l'utilisation des ultrasons associée à $FeCl_3$ sur un cocktail d'algues (*Microcystis*, *Scenedesmus*, *Chlorello*) permettait d'améliorer l'élimination par coagulation de 12,4 %. De plus le traitement par ultrasons favorise la formation de radicaux libres ce qui induit une inhibition de la photosynthèse et donc ralentit le processus de croissance des micro-algues (Tang *et al.*, *2004*).

L'avantage de cette technique est l'obtention de meilleurs résultats qu'avec un procédé de coagulation classique. Les coûts en énergie sont également plus faibles. En effet, cette technique est efficace à de faibles puissances ce qui présente un intérêt, en plus de son efficacité, d'un point de vue économique (Annexe III*)*. Une trop forte puissance aurait d'ailleurs un effet négatif sur les micro-algues (augmentation de la lyse cellulaire). Les paramètres à prendre en compte sont la fréquence des ondes, la puissance fournie ainsi que la durée des ultrasons. Une trop forte exposition aux ultrasons casserait les cellules des micro-algues. La fréquence des ultrasons a, quant à elle, un impact réduit sur l'élimination des micro-algues.
Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle est encore au stade du laboratoire et est loin de pouvoir être appliquée au stade industriel.

### II.6.2. Procédé de filtration

Les procédés de filtration comme le filtre à sable ou les membranes, permettent la rétention de la majorité des micro-algues. Les procédés membranaires montrent une efficacité supérieure à l'élimination des micro-algues et semblent prometteurs (Castaing *et al., 2010)*. L'utilisation d'une membrane immergée fibre creuse, de diamètre moyen de pore égal à 0,2 µm, permet d'éliminer 99 % d'une suspension à 30 000 cellules/mL de la micro-algue *Heterocapsa triquetra*, une algue équivalente, au point de vue morphologie et en taille à *Alexandrium minutum.*
Cependant l'inconvénient majeur est que la membrane se colmate rapidement, du fait de la concentration élevée en micro-algues, et de la sécrétion de polymères extracellulaires qui s'accumulent au niveau de la membrane (Liang *et al.*, 2008 ; *Castaing et al., 2010*).
Les ultrasons peuvent aussi être utilisés pour améliorer les performances de l'ultrafiltration et les nettoyages chimiques des membranes. L'utilisation à de faibles fréquences permettrait de diminuer la résistance due aux phénomènes de polarisation et de formation du gâteau (Cai *et al.*, 2010). Comme énnoncé précédemment cette technique reste encore à l'échelle du laboratoire mais elle peut orienter des futures recherches et entraîner de nouvelles voix d'investigation.
Quelques études ont été réalisés sur l'ajout de la poudre de charbon actif (PAC) lors des filtrations membranaires (Gai *et al.*,. 2008 ; Campinas *et al.*, 2010 ; Zhang *et al.*, 2011). Les résultats semblent encourageants car cette technique permettrait de ralentir la chute du flux de filtration, d'améliorer

l'élimination du COD et de la turbidité et de fournir un habitat pour les bactéries ce qui amènerait à favoriser le processus de biodégradation pour l'élimination de la matière organique (Gai *et al.* 2008). Les études dans ce domaine restent encore à développer et peu de données sont accessibles. Le challenge de cette technique prometteuse repose sur la limitation du colmatage de la membrane de filtration par la matière organique dissoute.

## Conclusion

Depuis quelques années face aux besoins croissants en eaux potables et aux ressources employées limitées, le marché du dessalement d'eau de mer est en pleine expansion et ce pour les années à venir. Le procédé de dessalement le plus utilisé actuellement est le dessalement par osmose inverse. Cette technique permet d'obtenir une eau de bonne qualité, pour des coûts relativement faibles comparés aux autres systèmes de dessalement (distillation principalement) à la fois pour des usines de petites et grandes capacités de production. Cependant l'inconvénient majeur de cette technique est la grande sensibilité au colmatage de la membrane notamment le biocolmatage. Pour limiter ce phénomène il est nécessaire d'avoir recours à des systèmes de prétraitement. Ceux-ci peuvent être soit conventionnels et faire intervenir des étapes de coagulation/floculation/sédimentation ou flottation, suivi d'une étape de filtration à l'aide de filtre à sable. Soit ces prétraitements peuvent être des procédés membranaires tels que la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF). Les procédés membranaires sont plus efficaces que les procédés de prétraitements conventionnels (filtration granulaire). Ils permettent l'obtention d'une eau de meilleure qualité (turbidité < 0,1 NTU, $SDI_{15}$ < 3 %/min). Le choix des procédés membranaires comme prétraitement est de plus en plus favorisé lors de la conception des usines. Cependant, ces procédés comme pour l'osmose inverse sont soumis au colmatage du matériau membranaire. Les espèces colmatantes proviennent de l'eau de mer brute prélevée par les usines de dessalement. Et fonction de la teneur de ces composés dans l'eau de mer, celle-ci aura un impact plus ou moins colmatant sur les membranes. Les stratégies de prétraitement pour éviter le colmatage des membranes (à la fois d'osmose inverse et de MF, UF et NF) dépendent principalement de la ressource et donc de la qualité de l'eau de mer.

L'eau de mer est composée à 96 % d'eau et à 4 % de matières en suspension et dissoutes. Parmi elles se trouvent de la matière inorganique comme les sels et de la matière organique dissoute. Cette dernière est composée des substances humiques (60 à 80 % du COD), des sucres (5-10 %), de protéines et de lipides. Ces composés proviennent majoritairement de la biomasse phytoplanctonique présente dans l'eau de mer. Une partie de ces composés est biodégradable et représente un stock de nourriture disponible pour les bactéries. Les micro-organismes tels que les bactéries et les micro-algues ainsi que les matières organiques naturelles associées sont responsables du biocolmatage des

membranes, type de colmatage qui pose le plus de difficultés actuellement pour les usines de dessalement d'eau de mer. Les espèces les plus colmatantes semblent être les polysaccharides excrétés par les micro-algues ainsi que les substances humiques. Cependant les espèces qui colmatent le plus les membranes dépendent du matériau de la membrane utilisée et des affinités/interactions qu'il peut y avoir avec les composées présents dans l'eau de mer.

Même si les prétraitements actuels permettent de fournir une bonne qualité d'eau en entrée des modules membranaires d'OI, ceux-ci doivent faire face à une nouvelle difficulté; les efflorescences algales (blooms algaux). L'apparition de ces efflorescences algales se situe principalement dans les zones côtières, lieu où se trouvent les usines de dessalement d'eau de mer. Les zones cotières subissent de nos jours une euthrophisation (enrichissement en nutriments) de leurs eaux, due à l'activité humaine ce qui favorise le développement des blooms. L'augmentation significative des micro-algues dans le milieu augmente la teneur en matières organiques naturelles, et par conséquent le biocolmatage des matériaux membranaires. Les performances des prétraitements sont donc fortement réduites ; chute du flux, augmentation des coûts énergétiques, de maintenance, et utilisation massive de produits chimiques.

Le phénomène des blooms algaux tend à s'intensifier partout dans le monde et il représente un enjeu économique majeur pour les usines de dessalement. Aucune usine actuelle à notre connaissance n'a été spécialement conçue pour faire face à des épisodes de blooms algaux longs et répétés. Ce phénomène est encore émergent et peu d'études sur le sujet ont été réalisées.

Cependant deux stratégies peuvent être envisagées, l'optimisation des procédés actuels ou la recherche de nouvelles techniques. Les études actuelles sont globalement orientées sur l'optimisation de procédés existants et tout particulièrement sur l'optimisation de l'étape de coagulation/floculation soit en rajoutant des substances chimiques (oxydant, poudre de charbon actif) ou en rajoutant une étape de flottation. Ces procédés se montrent efficaces pour améliorer l'élimination de micro-algues, cependant ils restent limités pour éliminer le COD.

L'objectif de ce travail de thèse est donc dans un premier temps de sélectionner un prétraitement utilisé dans les usines de dessalement d'eau de mer, pour étudier les mécanismes de colmatage lors d'un bloom algal. Le choix se porte sur un procédé membranaire, l'ultrafiltration puisqu'un tel procédé permet d'obtenir au départ une eau de meilleure qualité (sans bloom) pour l'osmose inverse. Il s'agira dans un second temps de proposer une filière de prétraitement d'eau de mer adaptée pour faire face aux efflorescences algales.

Afin d'étudier les performances de l'ultrafiltration lors d'un bloom algal, de connaître et de caractériser au maximum les suspensions d'alimentation, il a été choisi de procéder à la reconstitution d'un bloom algal au laboratoire. Cette reconstitution a été réalisée sur la base de l'étude bibliographique menée sur la composition des eaux de mer naturelles.

# Chapitre 2 : Matériel & méthodes

# - Ultrafiltration

## I.1. Membrane d'ultrafiltration utilisée

Le module membranaire utilisé pour l'étude a été fourni par VMA industries. Celui-ci contient des membranes fibres creuses de chez DOW, en PVDF (polyflurorure de vinylidène) dont le diamètre des pores est de 0,03 µm (Pearce, 2007). La surface membranaire totale est de 0,28 m². La configuration du module permet une filtration frontale en externe-interne, c'est-à-dire de l'extérieur vers l'intérieur des fibres.
Un test d'intégrité a été réalisé au préalable sur le module membranaire par le fournisseur du module (VMA industrie).

La configuration (externe-interne), le matériau membranaire, la géométrie (fibre creuse), le diamètre des pores (0,03 µm) ont été choisis de façon à se placer dans des conditions proches de celles utilisées dans les usines de dessalement (Chapitre 1, § II.2.).

## I.2. Pilote de séparation membranaire

L'unité de filtration membranaire utilisée au cours de ces travaux est un système permettant de travailler en filtration frontale et à flux de perméat constant. L'installation permet l'utilisation de modules de microfiltration et d'ultrafiltration, fibres-creuses, selon deux configurations ; interne-externe ou externe-interne (configuration choisie dans notre étude).

### I.2.1. Description détaillée de l'unité de filtration (*Figure 25* & *Figure 27*)

Le pilote comprend les éléments suivants :

- une cuve d'alimentation (①) d'une capacité de 240 L dans laquelle est placé un agitateur de type WIKA (tige équipée de 4 hélices de diamètre 50 mm) qui sert à l'homogénisation des suspensions.
- une pompe volumétrique à membrane (②) de type Grunfos DMX 115-3, équipée d'un variateur de vitesse permettant d'assurer un débit compris entre 8 et 120 $L.h^{-1}$ avec une pression maximale de 3 bar. Ce type de pompe a été choisi de manière à limiter le cisaillement mécanique qui pourrait entraîner la lyse cellulaire des micro-algues.
- un ballon amortisseur (③) (Stübbe DHV 715-SL) placé en aval de la pompe afin de limiter les pulsations.

- une sonde de température (④) (IFM TA3130) placée en amont de la membrane permettant de mesurer la température de 0°C à 140°C avec une précision de 0,1°C.
- un module membranaire (⑤) de configuration filtration frontale externe-interne (Chapitre 2, § I.1).
- un débitmètre électromagnétique (⑥) (FLOMI FX), situé sur le circuit perméat. La gamme de mesure est comprise entre 8 et 250 $L.h^{-1}$. La précision de la mesure est fixée à 0.1 $L.h^{-1}$.
- deux capteurs de pression (⑦) (WIKA) : l'un est installé en amont de la membrane (⑦ (a)) et peut mesurer une pression entre 0 et 2,5 bar. L'autre est situé en aval (⑦ (b)), côté perméat, avec une gamme de mesure de pression comprise en 0 et 4 bar. Les capteurs sont reliés à l'automate et la différence des deux pressions permet d'obtenir la pression trans-membranaire (PTM)
- une cuve de rétro-lavage (⑧) d'une capacité de 5 L, placée après le débitmètre. Un capteur de niveau situé au bas de la cuve et relié à l'automate, permet d'arrêter le rétro-lavage si la cuve est vide.
- un automate (⑨) qui est l'interface entre l'utilisateur et le pilote. Celui-ci permet l'enregistrement des paramètres de trois modes de fonctionnement pré-enregistrés : filtration, nettoyage, rinçage.
- un ordinateur relié à l'automate qui permet l'acquisition par le logiciel LABVIEW des données (pressions en amont et en aval de la membrane, PTM, température, débit du perméat, temps de filtration et pas de mesure de temps).
- un détendeur relié à la cuve de rétro-lavage qui permet de régler la pression appliquée sur la cuve de rétro-lavage et donc le débit du rétro-lavage. La pression appliquée est régulièrement ajustée au cours des expériences afin de garantir un débit de rétro-lavage constant même lorsque la membrane est colmatée.
- des vannes manuelles et automatisées : les vannes V4, V6 et V8 sont des électro-vannes. Lorsque l'une est ouverte, l'autre est fermée. Les autres vannes (V1, V2, V3, V5 et V7) sont manuelles. La vanne V1 permet si besoin d'isoler la cuve d'alimentation du système. La vanne V5 est une vanne trois-voies qui permet soit de récolter directement le perméat après passage dans le débitmètre soit de l'orienter vers la cuve de rétro-lavage. Les autres vannes servent essentiellement pour vidanger l'installation.

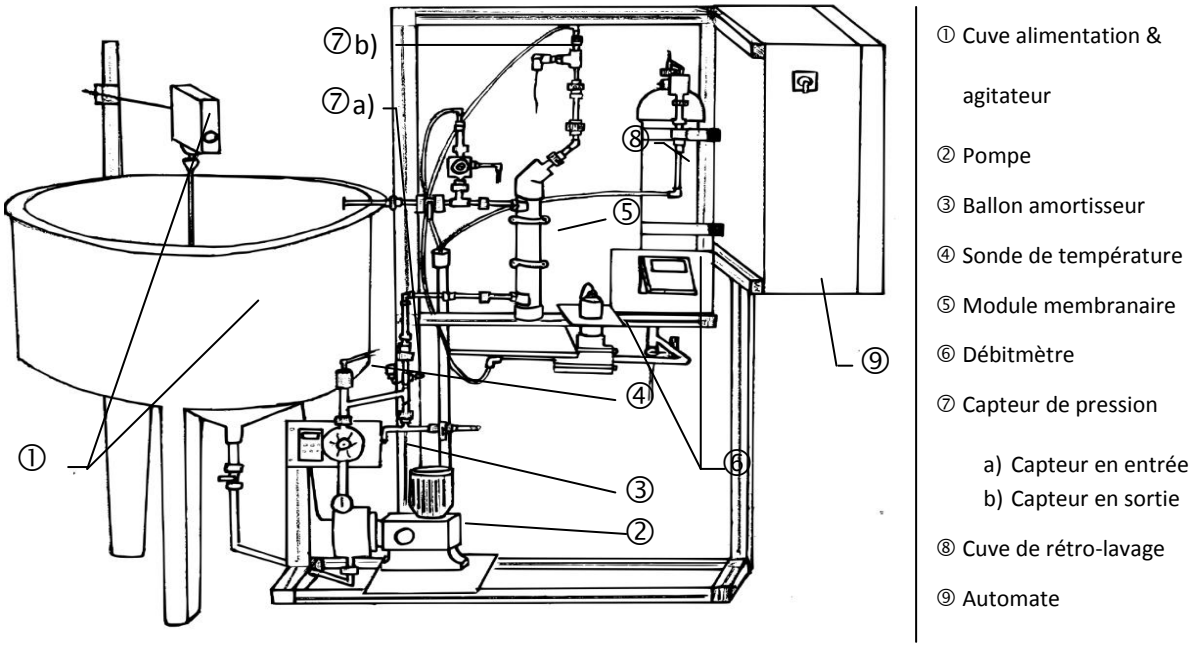



Figure 25 : Schéma de l'unité d'ultrafiltration

### I.2.2. Description du fonctionnement de l'installation

Une séquence de filtration est composée d'une étape de filtration suivie d'une période de relaxation, durant laquelle le pilote est à l'arrêt, puis d'une étape de rétro-lavage et enfin d'une période de relaxation (*Figure 26*). Les différentes durées (de filtration, du rétro-lavage et de relaxation) sont fixées par l'opérateur.

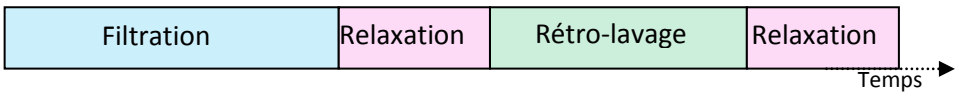



Figure 26 : Description d'une séquence de filtration

#### *I.2.2.1. Etape de filtration*

Avant la filtration l'air contenu dans l'installation est évacué. La solution à filtrer est entraînée de l'extérieur vers l'intérieur des fibres. Le perméat obtenu passe ensuite par le débitmètre avant d'atteindre la vanne trois-voies (V5) où il est récolté directement dans des bidons (*Figure 27*).

#### *I.2.2.2. Etape de rétro-lavage*

Une fois l'étape de filtration terminée et la période de relaxation passée, le rétro-lavage est mis en route. Les vannes V4 et V8 s'ouvrent pendant que la vanne V6 se ferme. De l'air comprimé est appliqué sur le liquide contenu dans la cuve de rétro-lavage permettant une circulation du fluide dans

le sens contraire de la filtration. Le liquide passe de l'intérieur vers l'extérieur des fibres et sort ensuite du côté du rétentat par l'électrovanne V4 précédemment ouverte (*Figure 27*).

Afin d'améliorer l'efficacité du rétro-lavage, la cuve de rétro-lavage ne sera pas remplie avec du perméat mais avec de l'eau osmosée (Li *et al.*, 2012). Cela permet également de pouvoir récupérer l'intégralité du perméat pour les analyses à effectuer (SDI, COT, $UV_{254nm}$,…). Un système est mis en place (cuve d'eau osmosée, pompe) afin de remplir la cuve de rétro-lavage en eau osmosée après chaque rétro-lavage de manière à ce que la cuve soit toujours pleine (*Figure 27*).

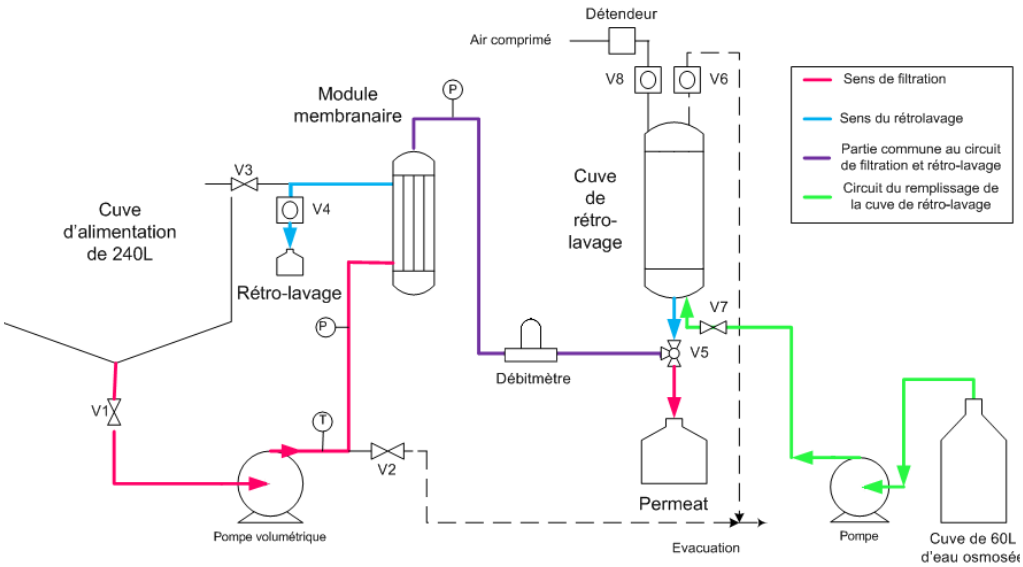



Figure 27 : Schéma de fonctionnement du pilote lors des essais de filtration

### *I.2.2.3. Paramètres à fixer par l'opérateur*

Les paramètres accessibles à l'opérateur sur le tableau de commande sont :

- les durées de filtration, de rétro-lavage et de relaxation

- le débit de perméat

- la pression maximale de consigne en amont de la membrane à partir de laquelle un rétro-lavage se déclenche automatiquement

D'autres paramètres qui concernent la sécurité de l'installation et la protection de la membrane peuvent être fixés. Ceux-ci entraînent directement un arrêt de la pompe. Les paramètres sont:

- une température maximale à ne pas dépasser pour protéger la membrane (données du constructeur)

- une pression maximale en amont de la membrane, définie par la pression seuil du capteur

- une pression transmembranaire (PTM) maximale fournie par le constructeur, à ne pas dépasser pour protéger la membrane.

### I.2.3. Nettoyage de la membrane

Après chaque filtration longue, la membrane est nettoyée de manière à retrouver au moins 90 % de la perméabilité initiale.

Le protocole de nettoyage de la membrane, fourni par la société VMA industrie et est présenté en Annexe IV. Le nettoyage se compose d'un nettoyage basique à la soude (NaOH, pH=13) et d'un nettoyage acide (Acide citrique, pH=2). Après chaque nettoyage (acide ou basique) un rinçage à l'eau osmosée est effectué.

En fonction du niveau de colmatage de la membrane, plusieurs nettoyages (Nettoyage basique + Rinçage + Nettoyage Acide + Rinçage) peuvent être nécessaires pour retrouver une perméabilité correcte avant de reprendre les essais de filtration.

Une fois la membrane nettoyée la perméabilité de la membrane est déterminée expérimentalement à partir de l'évolution du flux de perméat à 25°C en fonction des différentes pressions transmembranaires avec de l'eau osmosée (Chapitre 2, § I.5.2, *Équation 5*). La moyenne des pressions est calculée sur une période de 5 minutes de filtration via le logiciel d'acquisition pour des débits de : 10, 15, 20, 25, 30 et 35 L/h.

## I.3. Paramètres de fonctionnement/ Conditions opératoires

Les usines de dessalement fonctionnent généralement avec des flux de perméat compris entre 50 et 100 LMH ($L.m^{-2}.h^{-1}$) (Chapitre 1, § II.2.1). Dans cette étude, le flux de perméat pour toutes les expériences en ultrafiltration est fixé à 100 LMH.

La durée de l'étape de filtration est habituellement comprise entre 30 et 60 minutes. Afin de déterminer un temps de filtration optimum, une étude des conditions critiques de filtration est réalisée (Chapitre 4, § I.).

Conformément aux données récoltées sur les paramètres de fonctionnement des usines de dessalement (Chapitre 1, § II.2.2.), un rétro-lavage est mis en place après chaque étape de filtration. Celui-ci aura lieu avec un flux 2,5 fois supérieur au flux du perméat soit 250 LMH, pendant une durée de 30 secondes. Tous les paramètres de fonctionnement utilisés pour les essais d'ultrafiltration sont présentés dans le *Tableau 20*.

Tableau 20 : Conditions opératoires de filtration/rétro-lavage

| | Paramètres | Valeur |
|---|---|---|
| Filtration | Temps de filtration | *à définir* |
| | Temps de relaxation | 5 s |
| | Flux de filtration | 100 LMH |
| | Pression max en amont qui déclenche un rétro-lavage | 2,8 bar |
| | Température maximale de sécurité | 50°C |
| | PTM maximale | 2,8 bar |
| Rétro-lavage | Temps de rétro-lavage | 30 s |
| | Temps de repos | 5 s |
| | Flux | 250 LMH |

## I.4. Suivi analytique

Lors des expériences, tous les perméats et les eaux issues des rétro-lavages sont récupérés pour procéder à des analyses.

Pour les 4 premiers cycles de filtration, le perméat sera récolté toutes les 5 minutes de filtration. Les cycles suivants, tout le perméat sera récolté à la fin de chaque cycle de filtration.

Les perméats seront par la suite notés $P_i$ avec i correspondant au numéro du cycle de filtration en cours.

De même que pour les perméats, les eaux issues des rétro-lavages sont fractionnées. En effet, au cours des 30 secondes de rétro-lavage, 6 échantillons sont prélevés toutes les 5 secondes. L'intégralité des eaux de rétro-lavage est recueillie au cours des 5 secondes. Les rétro-lavages sont notés $BW_{i,}$ avec i le numéro du cycle de rétro-lavage. Les rétro-lavages fractionnés sont fixés tous les 3 cycles de filtration ce qui correspond aux rétro-lavages 1, 4, 7, 10, 13 et 16.

Pour tous les autres rétro-lavages, l'intégralité des eaux de rétro-lavages est recueillie sur la durée du rétro-lavage.

Les perméats et les eaux issues des rétro-lavages sont récoltés dans des flacons préalablement lavés et passés au four à 450°C, c'est-à-dire décontaminés, afin de réaliser les analyses de COT, $UV_{254nm}$, turbidité, SDI et MFI (Chapitre 2, § IV.1.).

Un récapitulatif des conditions opératoires, des analyses et des prélèvements effectués au cours des expériences est présenté sur la *Figure 28*.

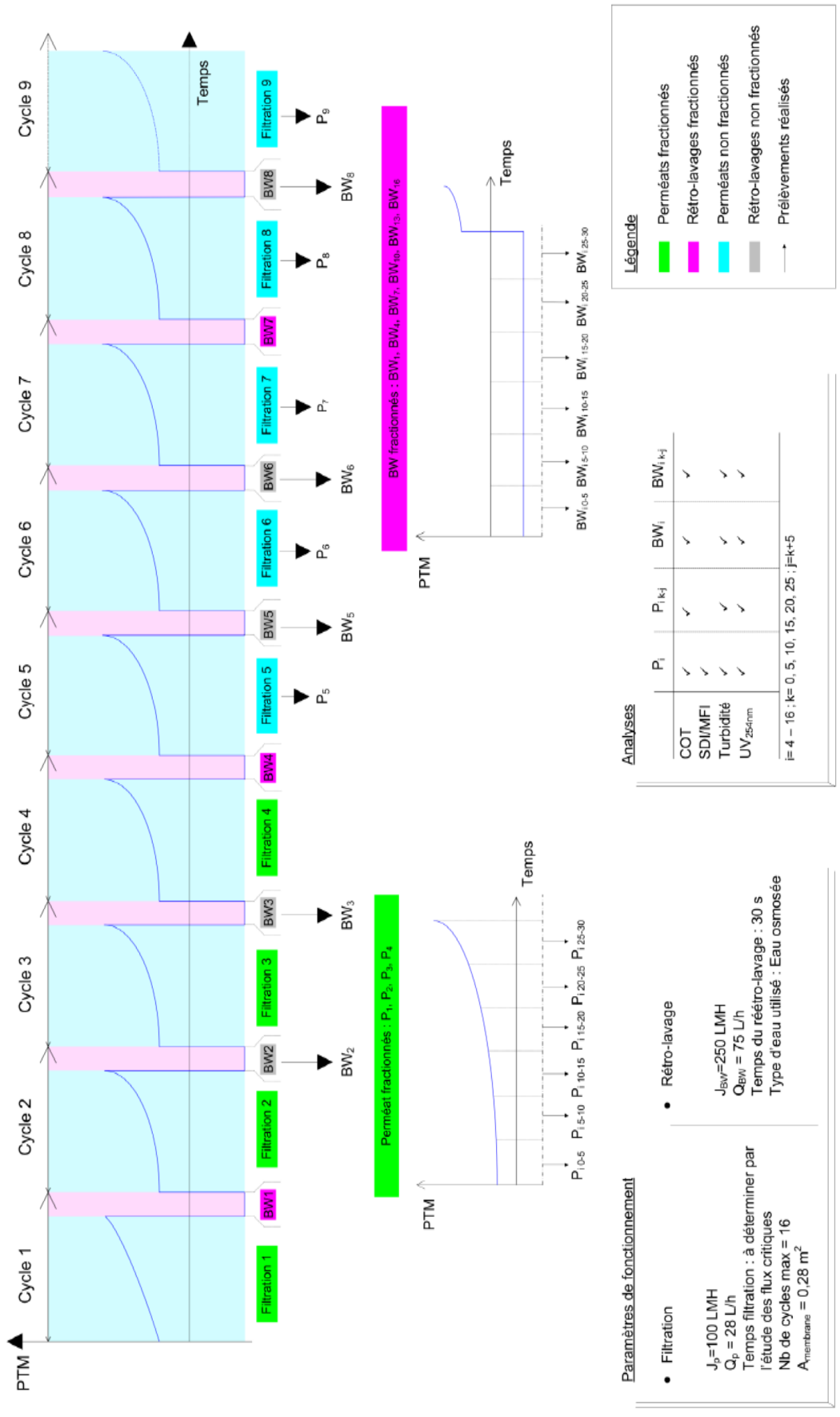



Figure 28 : Récapitulatif des conditions opératoires et de prélèvements réalisés pour les expériences d'ultrafiltration

## I.5. Détermination du flux, résistance de colmatage total, réversible et résiduel

### I.5.1. Détermination du flux de perméat corrigé à 20°C

Le flux de perméat ($J_p$) est défini de la façon suivante :

$$J_p = \frac{Q}{A}$$ *Équation 1*

avec Q, le débit de perméat ($m^3.s^{-1}$)

et A la surface membranaire ($m^2$)

L'*Équation 2* permet de calculer le flux à une température donnée connaissant le flux à 20°C :

$$\frac{J_{p(T)}}{J_{p(20°C)}} = \exp\left(\frac{E_0}{293 * R} - \frac{E_0}{R * T}\right)$$ *Équation 2*

avec $J_{p(T)}$, le flux du perméat à la température T ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)

$J_{p(20°C)}$, le flux de perméat à 20°C ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)

$E_0$, l'énergie d'activation du liquide à 25°C ($J.mol^{-1}$)

R, la constante des gaz parfait (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T, la température en Kelvin (K)

Pour le cas de l'eau, $E_0$ = 15675 $J.mol^{-1}$, ce qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{J_{p(T)}}{J_{p(20°C)}} = \exp\left(6,435 - \frac{1885}{T}\right)$$ *Équation 3*

Le flux de perméat à 20°C peut être calculé à l'aide de l'*Équation 4*:

$$J_{p(20°C)} = \frac{J_{p(T)}}{\exp\left(6,435 - \frac{1885}{T}\right)}$$ *Équation 4*

### I.5.2. Détermination des résistances de colmatage : total, réversible et résiduel

A l'aide de la détermination du flux de perméat $J_{p(20°C)}$ et de la PTM, la résistance totale (résistance de la membrane + résistance de colmatage) est déterminée via la loi de Darcy (*Équation 5*):

$$J_{p(20°C)} = \frac{\Delta P}{\mu_{(20°C)} * R_{tot}} = L_{p(20°C)} * \Delta P \qquad \textit{Équation 5}$$

avec $J_{p(20°C)}$, le flux de perméat à 20°C ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)

$\Delta P$, la pression transmembranaire (Pa)

$\mu_{(20°C)}$, la viscosité dynamique d'une eau salée (type eau de mer) égale à 1,070 Pa.s à 20°C

$R_{tot}$, la résistance totale ($m^{-1}$)

$L_p$, la perméabilité de la membrane ($m^3.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$)

La résistance totale peut donc s'exprimer de la manière suivante :

$$R_{tot} = \frac{\Delta P}{\mu_{(20°C)} * J_{p(20°C)}} = \frac{1}{\mu_{(20°C)} * L_{p(20°C)}} \qquad \textit{Équation 6}$$

La résistance totale peut aussi s'exprimer comme la somme de deux résistances; la résistance intrinsèque de la membrane propre ($R_m$) et la résistance de colmatage ($R_{col}$).

$$R_{tot} = R_m + R_{col} \qquad \textit{Équation 7}$$

Lors d'un cycle de filtration n, la résistance de colmatage peut être définie comme la somme de deux termes, une résistance de colmatage réversible ($R_{rév}$) et une résistance de colmatage résiduel ($R_{rés}$) (*Figure 29*). La résistance de colmatage réversible est définie comme étant la résistance de colmatage enlevée au cours du rétro-lavage. La résistance de colmatage résiduel est quant à elle définie comme la résistance de colmatage qui reste même après le rétro-lavage.

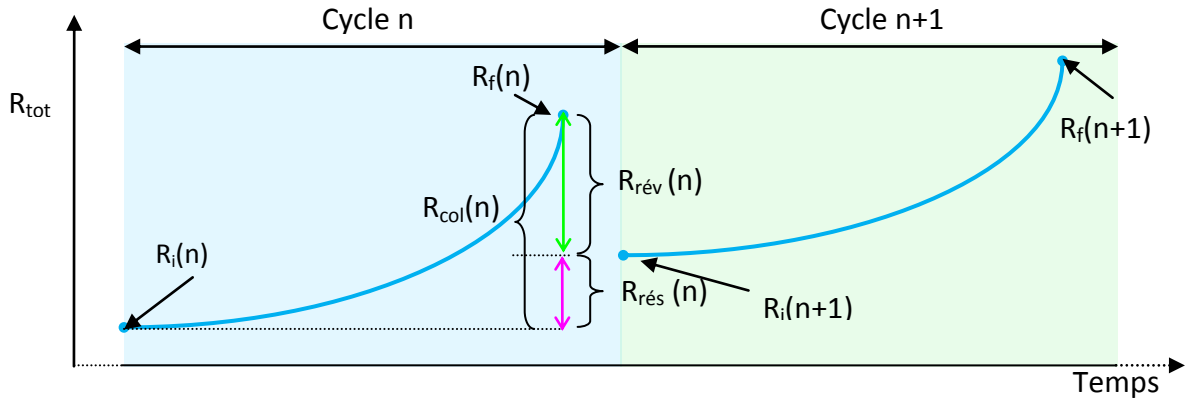



Figure 29 : Schéma de la résistance totale en fonction du temps pour deux cycles de filtration – Détermination des résistances de colmatage réversible et résiduel.

Selon ces définitions et pour un cycle n les résistances de colmatage (total, réversible et résiduel) sont exprimées en fonction des résistances totales initiales et finales lors des cycles de filtration, de la manière suivante :

$$R_{col}(n) = R_f(n) - R_i(n) = R_{rév}(n) + R_{rés}(n) \qquad \textit{Équation 8}$$

$$R_{rév}(n) = R_f(n) - R_i(n+1) \qquad \textit{Équation 9}$$

$$R_{rés}(n) = R_i(n+1) - R_i(n) \qquad \textit{Équation 10}$$

Les résistances de colmatage total, réversible et résiduel cumulées sont déterminées de la manière suivante :

$$R_{col\ cumulée} = \sum_{j=0}^{j=n} R_{col}(j) \qquad \textit{Équation 11}$$

$$R_{rév\ cumulée} = \sum_{j=0}^{j=n} R_{rév}(j) \qquad \textit{Équation 12}$$

$$R_{rés\ cumulée} = \sum_{j=0}^{j=n} R_{rés}(j) \qquad \textit{Équation 13}$$

L'acquisition des données par le logiciel labview permettra donc de déterminer pour chaque expérience, le flux de perméat normalisé ($\frac{J_{p(20°C)}}{J_{p(20°C)0}}$), la résistance totale ($R_{tot}$) en fonction du temps,

ainsi que les résistances de colmatage totale ($R_{col}$), réversible ($R_{rév}$) et résiduel ($R_{rés}$) pour chaque cycle de filtration. Pour déterminer ces valeurs la viscosité de l'eau de mer est prise égale à 1,070 Pa.s, soit la viscosité dynamique d'une eau de mer à 35 g/L à une température de 20°C (Copin-Montégut, 2002, § 6.1, Tableau 10).

# - Filtration sur sable

## II.1. Description du pilote de filtration sur sable

### II.1.1. Le pilote de filtration sur sable

Le pilote de filtration sur sable utilisé pour cette étude a été construit au laboratoire GEPEA (*Figure 30*).

L'unité comprend :

- une cuve d'alimentation d'une capacité de 240 L équipée d'un système d'agitation.
- une pompe péristaltique pouvant aller de 10 à 6000 rpm, munie d'une tête de pompe Cole Parmer masterflex L/S easy load II (model 77200-52).
- deux débitmètres (①) : l'un permet de mesurer des débits d'alimentation allant de 2,5 à 25 L/h (① a)) avec une précision de 1 L/h et l'autre permet de mesurer des débits d'alimentation compris entre 2,5 et 100 L/h (① b)) avec une précision de 5 L/h.
- deux colonnes en polyméthacrylate de méthyle d'une hauteur de 130 cm et de diamètres internes respectivement 3 cm (② a)) et 6 cm (② b)).
- de prises de pression situées tout au long des filtres espacées de 10 cm jusqu'à une hauteur de 115 cm (③ a) et b))
- un capteur de pression Endress + Hauser Delta bar M PMD55 qui permet d'effectuer des mesures de chutes de pression sur une gamme de mesure nominale allant de 0 à 500 mbar, avec une précision de 0,1 % du haut de l'échelle. La valeur haute de la gamme de mesure du capteur peut être modifiée en cours de manipulation à l'aide d'un appareil comulog (Endress et Hauser, VU 260 Z). Cette valeur est choisie de telle sorte que la mesure soit toujours comprise entre 80 % et 100 % de celle-ci. Cette procédure permet de toujours travailler dans la zone de précision.
- 12 vannes ($V_1$, …, $V_{12}$) : la vanne $V_1$ permet d'isoler la cuve du système. Les vannes $V_2$ ou $V_3$ permettent d'orienter le liquide vers l'un des deux débitmètres suivant le débit de filtration recherché. Les vannes $V_4$ et $V_5$ permettent de faire passer le liquide soit dans la colonne de 3 cm ($V_5$) soit dans la colonne de 6 cm de diamètre ($V_4$). La vanne $V_6$ sert de purge pour chasser l'air au début de la filtration. Les vannes $V_7$ et $V_8$ permettent de fermer la sortie du filtre. Les vannes $V_{10}$, $V_{11}$ et $V_{12}$ permettent une circulation selon un écoulement ascendant à travers le

média filtrant pendant le cycle de filtration, et une circulation en un sens inverse durant les séquences de rétro-lavages.

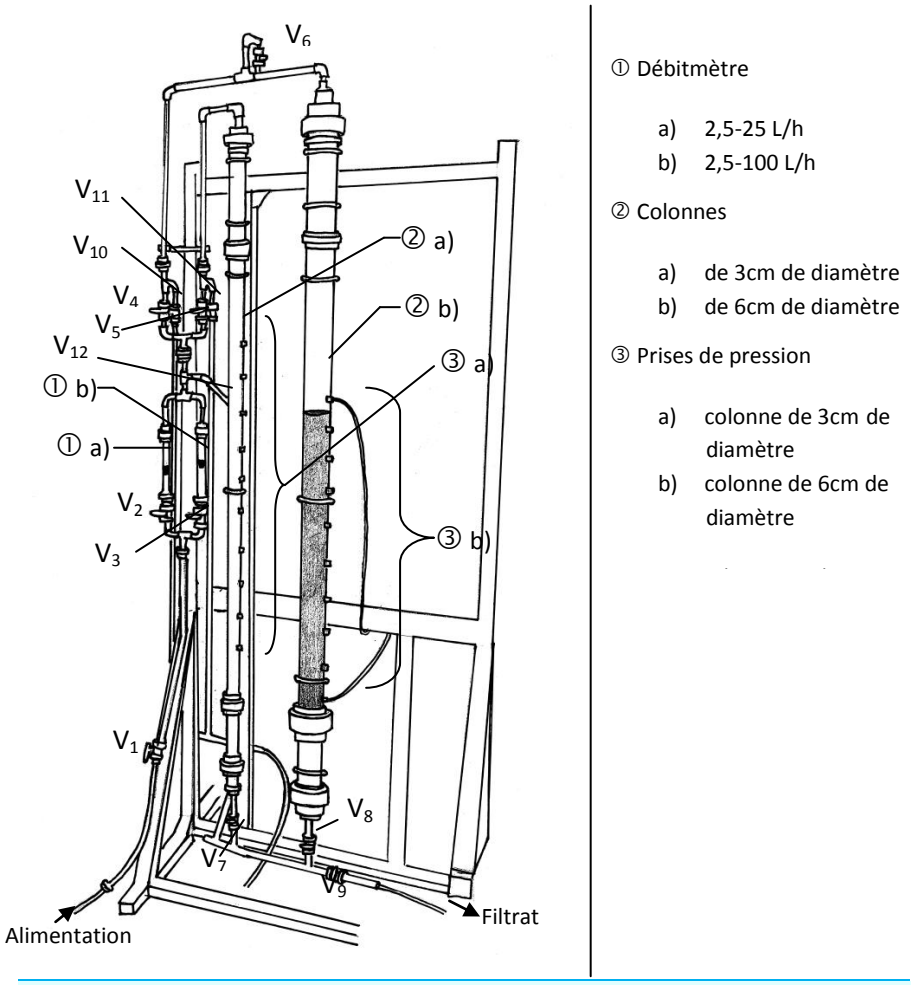



Figure 30 : Unité de filtration sur sable, laboratoire GEPEA

### II.1.2. Description des différents modes de fonctionnement

Le pilote de filtration sur sable peut fonctionner selon deux modes : le mode filtration (le liquide passe dans la colonne du haut vers le bas) et le mode rétro-lavage (le liquide circule du bas vers le haut dans la colonne). Le passage d'une configuration à l'autre s'effectue par un jeu d'ouverture et de fermeture de vannes.

#### *II.1.2.1. Mode de filtration*

Pour le fonctionnement en mode filtration, les vannes $V_6$, $V_{10}$, $V_{11}$ et $V_{12}$ sont fermées. Les vannes $V_1$ et $V_9$ sont ouvertes. La solution à filtrer est amenée par la pompe à l'entrée des débitmètres (*Figure 31*, circuit violet). Suivant la valeur du débit fixé, le liquide passe soit dans le débitmètre de 2,5 L/h ($V_2$) soit dans celui de 100 L/h ($V_3$). Ensuite le liquide est amené vers les colonnes. Si la colonne de 3 cm de diamètre est utilisée les vannes $V_5$ et $V_7$ sont ouvertes et les vannes $V_4$, $V_6$ et $V_8$ sont fermées (Circuit rose). Si la colonne de 6 cm de diamètre est utilisée les vannes $V_4$, $V_6$, et $V_8$ sont ouvertes

(Circuit bleu). En bas de colonne l'ouverture de la vanne $V_9$ permet de récolter le filtrat peu importe la colonne choisie.

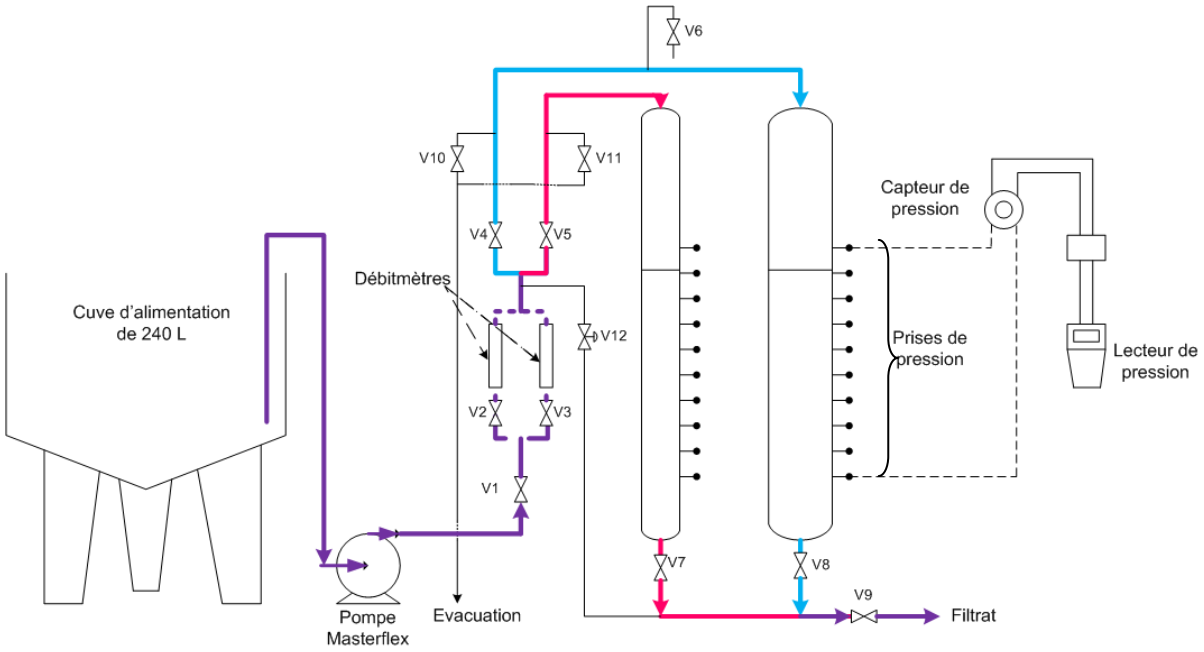



Figure 31 : Sens de circulation du FAS en mode de filtration

### *II.1.2.1. Mode rétro-lavage*

Lors du basculement en mode rétro-lavage, les vannes V8, V4 ou V5 sont fermées, alors que les vannes V9 et V10 sont ouvertes. Les autres vannes restent inchangées.

Le début du sens de circulation est le même que pour la filtration (*Figure 32*, circuit vert). Après les débitmètres, les vannes $V_4$ et $V_5$ étant fermées et la vanne $V_{12}$ ouverte, le liquide se dirige en bas des colonnes. De même que pour le mode de filtration, suivant la colonne utilisée, colonne de 3 cm de diamètre ou la colonne de 6 cm de diamètre, la vanne $V_7$ (circuit bleu) ou la vanne $V_8$ (circuit orange) est ouverte. En sortie des colonnes, le liquide est évacué par l'ouverture des vannes $V_{10}$ et $V_{11}$.

Ce mode de fonctionnement est aussi utilisé avant de démarrer les essais de filtration granulaire. Le lit de sable ayant déjà été lavé au préalable est d'abord fluidisé afin de remplir le circuit hydraulique, et aussi de permettre l'évacuation des bulles d'air qui pourraient être piégées au sein du garnissage. Dans ce cas là, la vanne V6 est ouverte afin de permettre l'évacuation de l'air contenu dans la colonne qui est remplie par de l'eau. Une fois tout l'air chassé, le système étant entièrement en eau, la vanne V6 est fermée.

Lors de l'étape de rétro-lavage, l'objectif est d'enlever les particules qui ont été retenues dans le média filtrant au cours de la filtration. L'arrivée de l'eau par le bas du filtre permet de mettre en fluidisation

le média filtrant, c'est-à-dire que l'ensemble du garnissage est mis en suspension. Les particules qui ont été retenues au cours de la filtration sont entraînées avec la circulation et ainsi évacuées en même temps que l'eau. Le média filtrant, lui, reste en suspension dans la colonne. Lorsque toutes les particules qui ont été retenues sont éliminées, la circulation d'eau est arrêtée, le système est basculé en mode filtration, toujours avec de l'eau, de manière à ce que le média filtrant décante et que le lit soit reformé.

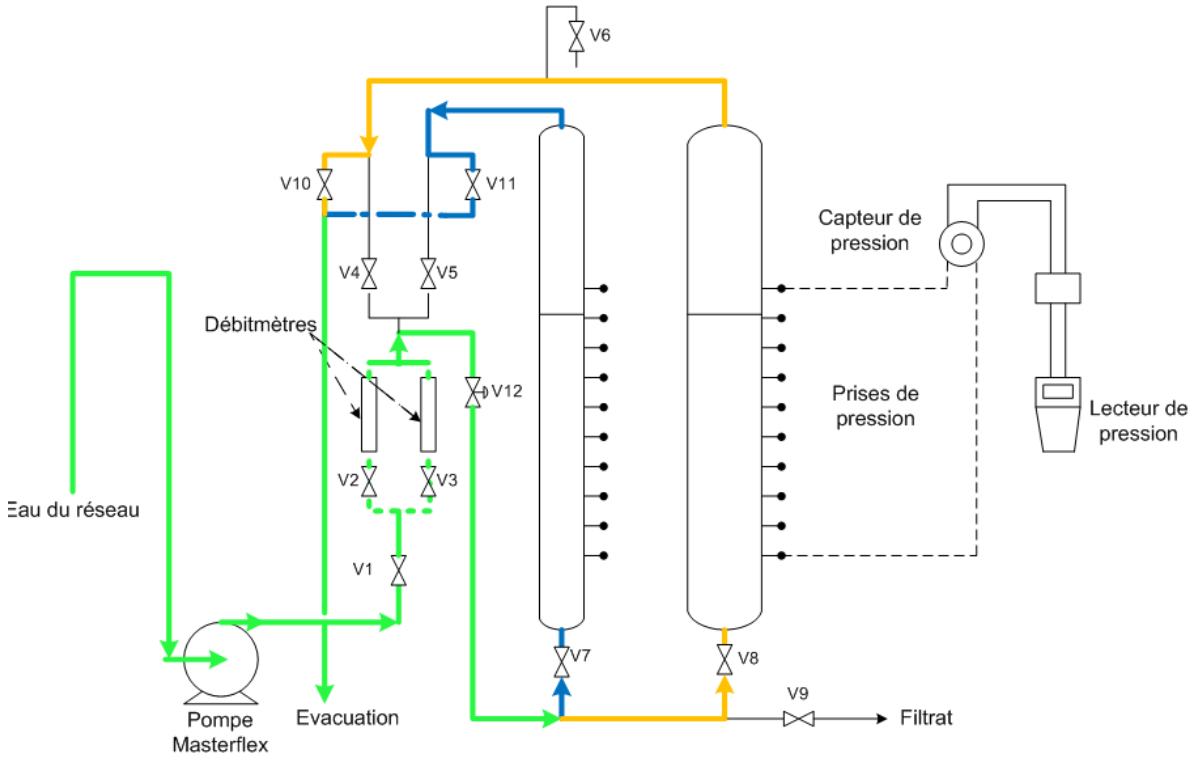



Figure 32 : Sens de circulation du FAS en mode de rétro-lavage

## II.2. Média filtrant

D'après l'étude bibliographique, le sable est le média filtrant le plus souvent rencontrés dans les filtres en profondeur monocouche présents dans les usines de dessalement. Les médias filtrants les plus utilisés dans les filtres bicouche sont le sable et l'anthracite.

Deux types de FAS sont donc envisagés, un filtre à sable monocouche, constitué d'une couche de sable et un filtre à sable bicouche constitué d'une couche de sable à laquelle est ajoutée une couche d'anthracite.

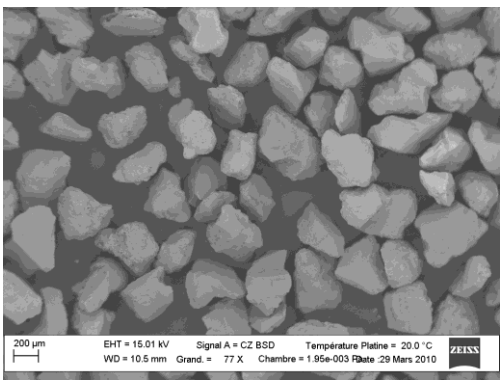
### II.2.1. Sable

Le sable utilisé est un sable siliceux de carrière fourni par la société Holcim Granulats. La minéralogie et la composition chimique est présentée dans le *Tableau 21*. Ce sable a été tamisé entre 300 et 425

µm. Un travail portant sur le traitement et l'analyse d'images 2D des grains de sable a été réalisé afin de fournir une description quantitative de l'image (nombre de grains d'une certaine taille) ou une reconnaissance de forme (Sabiri *et al.*, 2012). De nombreuses séquences d'images d'une population statique de grains observées au microscope optique sont réalisées. Les signaux provenant de l'image reçue par la caméra sont traités par une unité centrale qui calcule les surfaces, effectue les comptages et répartit en classe de diamètre (commercial image analysis software (OPTIMAS 6-Bioscan)). La circularité est définie comme le rapport de la longueur du périmètre (P) de la projection du grain au carré, divisée par la surface (A) (ie, $C = P^2 / A$). Il s'agit d'un nombre sans dimension avec une valeur minimale de $4\pi$ (12,57) pour une forme circulaire, la valeur de 16 correspond à une forme carrée et la valeur 20,78 à un triangle équilatéral. Le sable utilisé a une circularité comprise entre 14 et 21 avec une valeur moyenne voisine de 16. Ainsi, les grains de sable sont comme le montre la *Figure 33 a)* non-sphériques avec une forme pseudo-cubique. Les différents diamètres $d_{10}$, $d_{50}$ et $d_{60}$ représentants respectivement les diamètres supérieurs à 10 %, 50 % et 60 % des grains du sable, ont été également calculés. L'ensemble des données granulométriques obtenues est rassemblé dans le *Tableau 22*. La distribution de taille obtenue est présentée sur la *Figure 33 b).* Le diamètre moyen du sable choisi (392 µm) est inférieur au sable couramment utilisé dans les usines de dessalement (500 µm) ce qui permettra d'étudier les performances du filtre avec un sable plus fin. La densité du sable est de 2353 $kg/m^3$.

Tableau 21 : Composition chimique du sable utilisé comme média filtrant

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | $Fe_2O_3$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 87% | 6.61% | 0.11% | 0.07% | 0.45% | 1.10% | 3.51% | 0.03% |




a)

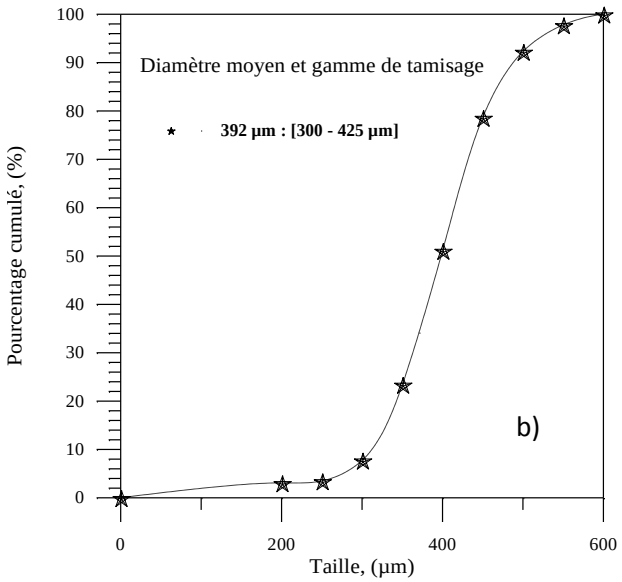



Figure 33 : a) Image des grains de sable obtenue par analyse au microscope à balayage électronique (MEB); b) Distribution granulométrique du sable utilisé

Tableau 22 : Caractéristiques granulométriques du sable employé

| $d_{moyen}$ (µm) | $d_{min}$ (µm) | $d_{max}$ (µm) | $d_{10}$ (µm) | $d_{60}$ (µm) | $d_{50}$ (µm) | $d_{90}$ (µm) | Coefficient d'uniformité UC = $d_{60}/d_{10}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 392 | 38,0 | 589 | 306 | 413 | 407 | 481 | 1.35 |

### II.2.2. Anthracite

L'anthracite est utilisé comme couche supérieure d'un filtre à sable bicouche. Celui-ci provient de la société Lenntech. (référence Aquacite). La distribution de taille de l'anthracite d'après les données du fournisseur est comprise en 0,8 et 1,6 mm et sa densité apparente est de 680 kg/m$^3$.

## II.3. Conditions opératoires

La hauteur de lit du filtre à sable (FAS) monocouche est fixée à 75 cm (hauteur moyenne des FAS rencontrés dans les usines de dessalement). Le FAS bicouche est constitué de manière à obtenir 2/3 de sable et 1/3 d'anthracite soit 75 cm de sable et 35 cm d'anthracite. Le débit d'alimentation est fixé à 28 L.h$^{-1}$ avec une durée de filtration de 8 h. Pour ces expériences, la colonne du filtre à sable utilisée est la colonne de 6 cm de diamètre.

## II.4. Mise en fonctionnement du filtre

Une quantité connue de sable et d'anthracite est introduite dans la colonne du pilote. La connaissance de la masse introduite permettra de calculer la porosité du filtre. Les porosités obtenues sont de 0,45 pour le lit du sable (pour le FAS monocouche et bicouche) et de 0,5 pour la couche d'anthracite.

La colonne est ensuite remise en place. Les vannes sont configurées en mode rétro-lavage de manière à remplir d'eau le FAS. Le lit de sable, ou sable + anthracite, est ensuite fluidisé de manière à chasser toutes les bulles d'air présentes dans le garnissage. La fluidisation est effectuée pendant 5 minutes avant de changer le sens de circulation de l'eau.
Les grains en suspensions décantent et se déposent de manière à ce que les particules les plus fines du média filtrant se déposent en haut du lit poreux.

Pour le FAS bicouche, la fluidisation est réalisée avec un débit tel que tous les grains (sable et anthracite) soient en suspension mais que les deux matériaux ne se mélangent pas totalement. A la fin de la fluidisation l'anthracite qui est plus léger que le sable se trouve dans la couche supérieure. Dans les deux épaisseurs (anthracite et sable), une stratification se produit à l'issue de la phase de fluidisation et les grains les plus fins se trouvent en amont de chaque épaisseur (Sabiri *et al.*, 2012).

Une fois le filtre à sable en place, celui-ci est connecté avec la cuve d'alimentation. La pompe est mise en route et le temps de filtration est décompté dès lors que la suspension d'alimentation atteint le haut du lit du FAS.

## II.5. Nettoyage du filtre à sable

Une fois la filtration finie, le filtre à sable est nettoyé par fluidisation avec de l'eau du réseau de manière à enlever les particules qui ont été piégées dans le lit. Le filtre à sable est rincé plusieurs fois (eau du réseau et eau du réseau avec un peu d'eau de Javel) dans les deux sens de circulation afin de nettoyer et rincer toutes les canalisations.

## II.6. Suivi analytique

Au début de l'expérience, un échantillon de la cuve d'alimentation du filtre est prélevé pour analyses. Pour la suite, toutes les 30 min un échantillon de filtrat est récupéré pour effectuer les analyses de comptage cellulaire au Qicpic (Granulomètre par voie humide), turbidité, l'$UV_{254nm}$, COD et COT (Chapitre 2, § IV.1.). Le gradient de pression ($\Delta P$) sur tout le filtre est aussi mesuré durant la filtration.

Le FAS est utilisé en amont d'une étape d'ultrafiltration dans le cadre d'un couplage de procédés (*Figure 34*). La totalité du filtrat est regroupée et introduite dans le cuve d'alimentation du pilote d'ultrafiltration. Les essais d'ultrafiltration s'effectuent le lendemain de la filtration granulaire sur filtre à sable.

Figure 34 : Schéma d'un couplage FAS-UF comme prétraitement dans le cas d'un bloom algal reconstitué

## II.7. Détermination de l'efficacité et du nombre de particules accumulées dans le filtre au cours du temps

### II.7.1. Détermination de l'efficacité du filtre

La détermination de la concentration en micro-algues (comptage cellulaire Qicpic) dans la cuve d'alimentation en début de filtration ($C_0$) et dans le filtrat au cours de la filtration (C(t)) permet d'obtenir l'efficacité du filtre en termes de rétention des micro-algues. L'efficacité ($\varepsilon(t)$) s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon(t) = 1 - \frac{C(t)}{C_0}$$ *Équation 14*

### II.7.2. Détermination du nombre de particules accumulées au cours de la filtration

Une fois l'efficacité obtenue, celle-ci permet de déterminer le nombre de particules accumulées ($N_{acc}$) dans le filtre au cours de la filtration.

Par définition au cours d'un temps dt, le nombre de particules accumulées ($dN_{acc}$) est égal au nombre de particules en entrée du filtre ($dN_0$) moins le nombre de particules présentes dans le filtrat ($dN_{filtrat}$)

$$dN_{acc} = dN_{entrée} - dN_{filtrat}$$ *Équation 15*

$$dN_{acc} = C_0 * Q * dt - C(t) * Q * dt$$ *Équation 16*

$$dN_{acc} = C_0 * Q * \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) * dt$$ *Équation 17*

$$dN_{acc} = C_0 * Q * \varepsilon(t) * dt$$ *Équation 18*

$$N_{acc}(t) = C_0 * Q * \int_0^t \varepsilon(t) * dt$$ *Équation 19*

avec Q le débit de filtration ($mL.min^{-1}$), t en min, $C_0$ et C(t) la concentration en cellules.$mL^{-1}$.

L'intégration d'ε(t) permet de déterminer $N_{acc}$ (t).

## - Nanofiltration

## III.1. Sélection de la membrane de NF à utiliser en post-traitement de l'opération d'ultrafiltration

Les performances de deux membranes de nanofiltration (NF200 et NF90) sont testées avec le logiciel de simulation ROSA™ de Dow afin de déterminer la membrane utilisée pour l'étape de prétraitement entre l'ultrafiltration et l'étape d'osmose inverse.

### III.1.1. Critères de comparaison des membranes

Les critères de comparaison entre les membranes sont la perméabilité et la rétention à l'eau salée.

### *III.1.1.1. Perméabilité à l'eau salée*

En nanofiltration, le flux du perméat peut être défini de la manière suivante:

$$J_p = L_p \left(\Delta P - \sigma \Delta \pi\right) \qquad \textit{Équation 20}$$

avec σ, le coefficient de réflexion de la membrane compris entre 0 et 1

$\sigma\Delta\pi = P_c$, la pression critique (bar)

$L_p$, la perméabilité hydraulique de la membrane ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)

La perméabilité à l'eau salée est déterminée en calculant le coefficient directeur de la droite représentant le flux $J_p$ en fonction de ΔP.
Déterminer la perméabilité revient à mesurer des flux de perméat pour différentes pressions données.
Le flux de perméat est déterminé à l'aide d'une mesure de débit pour différentes pressions données.
L'augmentation de pression dans le module provoque une augmentation de la vitesse de circulation des fluides et donc une augmentation de la température. Le débit mesuré est associé à une température. Le flux de perméat est donc exprimé pour une température de 20°C selon l'*Équation 5* (Chapitre 2, § I.5.2). Les mesures se font en circuit fermé, c'est-à-dire que les tubes de perméat et de concentrat débitent dans le même seau où le tube d'alimentation pompe l'eau, afin de maintenir la concentration de l'alimentation constante.

### *III.1.1.2. Taux de rétention des sels*

Par définition le taux de rétention (R) s'exprime de la manière suivante (Maurel, 2006) :

$$R = \left(\frac{C_0 - C_p}{C_0}\right) * 100 = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) * 100 \qquad \textit{Équation 21}$$

avec $C_p$, la concentration en sels dans le perméat ($mol.L^{-1}$)

et $C_0$, la concentration en sels dans l'alimentation ($mol.L^{-1}$)

La concentration en sels est directement liée à la conductivité (σ) du perméat et de l'alimentation. La conductivité d'une solution dépend de la température de celle-ci. Afin de pouvoir déterminer le taux de rétention, les conductivités sont corrigées et ramenées à des conductivités pour une température de 20°C (Chapitre 2, § IV.1.2.). Le taux de rétention s'exprime alors par:

$$R = \left(1 - \frac{\sigma_{p(20°C)}}{\sigma_{0(20°C)}}\right) * 100$$

*Équation 22*

Avec $\sigma_{p(20°C)}$, la conductivité du perméat ramenée à 20°C (mS.cm$^{-1}$)

et $\sigma_{0(20°C)}$, la conductivité de l'alimentation ramenée à 20°C (mS.cm$^{-1}$)

### III.1.2. Solutions testées

Les solutions testées sont une solution de NaCl à 35 g.L$^{-1}$ et une solution de sels marin pour aquarium INSTANT OCEAN™ à 35 g.L$^{-1}$ (SM). Cette dernière solution a la particularité de prendre en compte les autres sels que NaCl présents dans l'eau de mer avec une composition similaire à une eau de mer moyenne (*Tableau 23*)

Tableau 23 : Teneurs en sels (mg.L$^{-1}$) d'une solution de sels marins INSTANT OCEAN à 35g.L$^{-1}$ et une eau de mer de référence (Copin montégut, 2002)

| | **SM (35 g.L$^{-1}$)** | **Eau de mer de référence (Copin montégut, 2002)** |
|---|---|---|
| (mg/L) | | |
| $Na^+$ | 9458 | 10 770 |
| $K^+$ | 351 | 399 |
| $Mg^{2+}$ | 1341 | 1 290 |
| $Ca^{2+}$ | 393 | 412 |
| | | |
| F- | ND | 1 |
| $Cl^-$ | 18411 | 19 354 |
| $Br^-$ | 82 | |
| $SO_4^{2-}$ | 2726 | 2 712 |
| $HCO_3^-$ | ND | 118-146 |

### III.1.3. Le logiciel et les paramètres de simulation

Le logiciel ROSA™ (version 6.1.5) a été utilisé pour effectuer les simulations du dessalement par OI et NF avec des eaux de mer artificielles. Il s'agit d'une application commerciale développée par le fabricant de membranes FILMTEC de la société *Dow Chemicals*. C'est un outil d'aide au dimensionnement d'unité de dessalement et les membranes qu'il est possible d'utiliser sont exclusivement celles de FILMTEC.

Les différents paramètres à définir pour réaliser une simulation d'un module de NF sont regroupés dans le *Tableau 24.* Ceux-ci sont incrémentés dans le logiciel suivant le manuel d'utilisation (Annexe V).

Tableau 24 : Paramètres d'entrée définis pour la simulation d'un module de nanofiltration spiralée

| Paramètres | Symboles | Valeurs | Unités |
|---|---|---|---|
| Débit d'alimentation de la pompe | $Q_0$ | 0,6 | $m^3/h$ |
| Pression appliquée | ΔP | 0 à 30 par pas de 2 ou 3 | bar |
| Température | T | 20 | °C |
| pH | pH | 7,6 | - |
| Rendement mécanique de la pompe | - | 80 | % |
| Nombre d'étage | - | 1 | - |
| Nombre de tube de pression par étage | - | 1 | - |
| Nombre de module par tube de pression | - | 1 | - |
| Type de module | - | 2540 (2,6 $m^2$) | - |

Les paramètres de sortie étudiés sont la concentration en NaCl dans le perméat, le flux de perméat et le taux de conversion du module, établis pour différentes pressions afin de déterminer la perméabilité à l'eau salée et la rétention des sels.

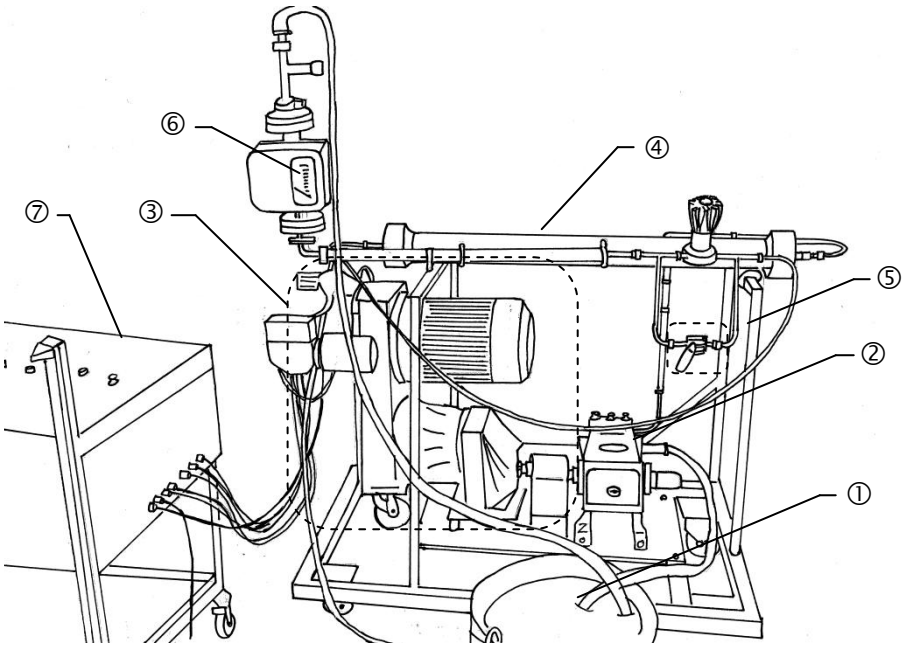
## III.2. Pilote de filtration NF

Le pilote utilisé est un pilote membranaire qui fonctionne avec des membranes spiralées de nanofiltration ou d'osmose inverse de surface membranaire de 2,6 m ², en filtration tangentielle (Chapitre 1, § II.2.2., *Figure 19*).

### *III.2.1. Description du pilote de nanofiltration*

Ce pilote comprend (*Figure 35*):

- une cuve d'alimentation (seau, cuve d'alimentation de 240 L,…) (①)
- une pompe Catpumps model 651 (②)
- un moteur (③)
- un module membranaire sous pression qui contient une membrane de nanofiltration spiralée (④)
- une vanne de régulation de pression (⑤)
- un débitmètre Krohne H256 (⑥), pouvant mesurer des débits compris entre 250 et 2500 $L.h^{-1}$ avec une précision de 100 $L.h^{-1}$, placé en sortie de la module membranaire coté rétentat
- un automate (⑦) qui permet d'augmenter ou d'abaisser la pression par accélération ou réduction de la vitesse du moteur. Il indique aussi la pression appliquée dans le module ainsi que la température du système. Des paramètres de sécurité sont enregistrés (température et pression supérieure à respectivement 39°C et 30 bar) et entraînent automatiquement la mise en arrêt de l'installation.




① Cuve alimentation

② Pompe

③ Moteur

④ Module membranaire

⑤ Vanne de contre-pression

⑥Débitmètre

⑦Automate

Figure 35 : Schéma de l'installation de nanofiltration ou d'osmose inverse

### *III.2.2. Mode de fonctionnement du pilote de NF*

La mise en route du moteur par le biais de l'automate entraîne la pompe qui aspire le liquide pour l'amener dans le module membranaire (*Figure 36*). La suspension passe entre les espaceurs présents entre la membrane enroulée sur elle-même. La suspension passe à travers la membrane et le perméat (suspension filtrée) est récolté, dans le tube central, puis directement en sortie du module (Circuit bleu). La filtration est tangentielle. Le réglage de la vanne de contre-pression (⑤) ainsi que la vitesse de rotation de la pompe permet de fixer la pression de travail à appliquer. L'unité de nanofiltration fonctionne en circuit fermé ; une partie de la suspension est récupérée, côté rétentat, et est recirculée dans la cuve d'alimentation (circuit vert).

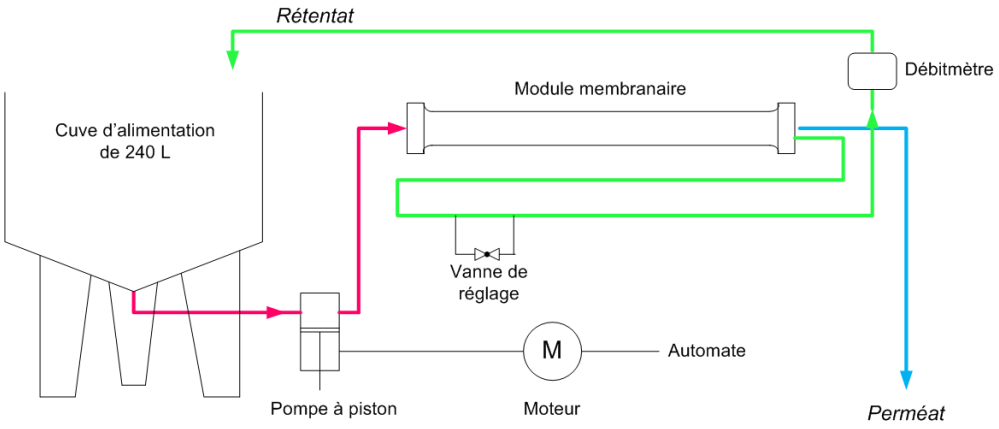


Figure 36 : Schéma de fonctionnement du pilote de NF lors des expériences réalisées

## III.3. Utilisation de la nanofiltration en tant que post-traitement de l'ultrafiltration

### *III.3.1. Paramètres de fonctionnement*

Le débit du rétentat est fixé à 600 L/h (Re = 400). La pression appliquée est déterminée à l'aide des simulations concernant l'eau de mer reconstituée sans micro-algues.

### *III.3.2. Eau filtrée*

La suspension filtrée est de l'eau de mer reconstituée ayant subit une étape d'ultrafiltration. Les paramètres de fonctionnement du pilote d'ultrafiltration sont les mêmes que les expériences de l'ultrafiltration (Chapitre 2, § I.3., *Tableau 20*). 240 L d'eau de mer reconstituée sans micro-algues sont ultrafiltrés pendant 8 h. Tout le perméat est récolté dans des bidons pour servir d'alimentation pour l'unité de nanofiltration.

### *III.3.3. Suivi Analytique*

Au cours de la nanofiltration, des analyses de COT, COD, conductivité, $UV_{254nm}$, turbidité et $SDI_{15}$ sont réalisées (Chapitre 2, § IV.1.). L'intervalle de temps des prélèvements est déterminée selon les paramètres de fonctionnement qui fixent le temps de filtration total.

Afin de suivre l'évolution du flux au cours de la filtration, des débits seront mesurés par empotage en même temps que les prélèvements. Et un suivi de volume cumulé en fonction du temps au cours de la filtration permettra de déterminer le $MFI_{NF}$ au cours de la filtration.

## III.4. Mécanisme de transfert

En nanofiltration les mécanismes de transfert de solutés sont régis à la fois par un phénomène de solubilisation-diffusion mais aussi un phénomène de convection. Le modèle SKK (Spiegler, Kedem et Katchalsky) permet de quantifier, de manière séparée, ces deux phénomènes. Si le phénomène de polarisation de concentration des sels est négligé et que la membrane est considérée comme non chargée, en régime permanent, le flux de soluté peut s'écrire (Lo *et al.*, 2008 ; Ould Mohamedou *et al.*, 2010 a)):

$$J_s = J_p C_p = J_{diff} + J_p C_{conv} \qquad \text{Équation 23}$$

avec $J_s$ le flux de soluté dans le perméat ($mol.m^{-2}.h^{-1}$)

$J_p$, le flux de perméat ($L.m^{-2}.h^{-1}$)

$C_p$, la concentration en soluté dans le perméat ($mol.L^{-1}$)

$J_{diff}$, le flux de soluté par diffusion ($mol.m^{-2}.h^{-1}$)

$C_{conv}$, la concentration du soluté dans le perméat due au transport par convection ($mol.L^{-1}$)

Avec l'*Équation 23*, la concentration en soluté dans le perméat peut donc s'exprimer :

$$C_p = J_{diff} * \frac{1}{J_P} + C_{conv}$$

*Équation 24*

En traçant $C_p$ en fonction de $1/J_p$, l'ordonnée à l'origine de la droite représente la part due au phénomène de convection ($C_{conv}$) et la pente exprime la part due à la solubilisation diffusion ($J_{diff}$).

Il peut ensuite être défini un nombre adimensionnel, le nombre de Peclet' (Pe') de la manière suivante (Ould Mohamedou *et al.*, 2010 a)):

$$Pe' = \frac{J_p * C_{conv}}{J_{diff}}$$

*Équation 25*

Pour chaque $J_p$, il est donc possible de déterminer une valeur de Pe'. Lorsque Pe' > 1, le transfert du soluté se fait majoritairement par convection (comme pour l'ultrafiltration) et à l'inverse, lorsque Pe' < 1, le transfert de soluté se fait majoritairement par solubilisation-diffusion, comportement similaire à l'osmose inverse. Grâce à ce nombre adimensionnel, il est possible de mettre en évidence le transfert de matière prédominant.

## III.5. Autopsie membranaire : étude du colmatage

A la fin de la nanofiltration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée, le module membranaire est rincé à l'eau osmosée, enlevé du pilote puis autopsié (Pontié *et al.*, 2005). Le module est démonté, ouvert afin d'accéder à la membrane. La membrane est composée de 4 feuilles collées deux à deux, formant deux feuillets qui sont ensuite enroulés sur eux-mêmes autour d'un axe central de récolte de perméat (*Figure 37*).

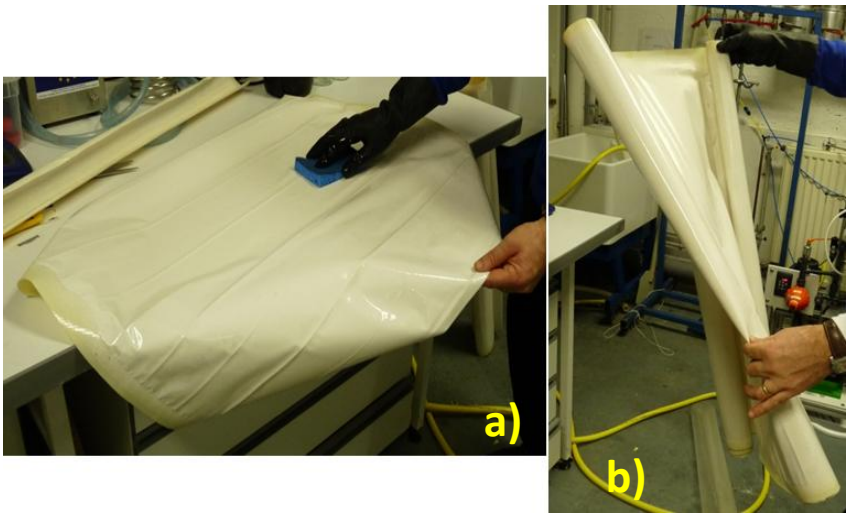



Figure 37 : Autopsie du module membranaire. a) Feuillet de deux feuilles de membranes collées deux à deux ; b) Deux feuillets de membranes enroulés autour du tube axiale de récolte de perméat du module

Les 4 feuilles sont récupérées et des échantillons de la membrane sont prélevés au centre de chaque feuille. Les 4 échantillons sont notés de la manière suivante :

- $F^{t}_{Int}/F_{Int}$
- $F^{t}_{Int}/F_{Ext}$
- $F^{t}_{Ext}/F_{Int}$
- $F^{t}_{Ext}/F_{Ext}$

avec $F^{t}$ qui correspond au feuillet intérieur (ou extérieur) et F à la feuille intérieure (ou extérieure).

En guise de référence, une autre autopsie est réalisée sur une membrane vierge de même type et provenant du même fournisseur.

Les analyses effectuées sur ces échantillons sont des mesures de potentiel d'écoulement transmembranaire, de rugosité et de morphologie de la surface membranaire ainsi qu'une mesure d'angle de contact.

NB : Les résultats qui seront obtenus seront à titre indicatifs. En effet les échantillons ne représentent que 50 µm² sur une surface membranaire totale de 2,6 m². Des études plus détaillées devraient être réalisées sur une plus grande surface de la membrane autopsiée. Une étude statistique pourra être menée ultérieurement, ici un prélèvement au centre de chaque feuille membranaire 400 $cm^2$ a été rélalisé.

### III.5.1. Mesure de potentiel d'écoulement trans-membranaire

La mesure du potentiel d'écoulement (PE) trans-membranaire est une méthode qui permet de connaître l'état de charge de la surface des parois des pores de la membrane.

Cette mesure est réalisée à l'aide d'un montage mis au point au laboratoire GEPEA-UMR CNRS 6144 (*Figure 38*), sur le site d'Angers. Une solution de KCl $10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ est filtrée par la membrane par l'application d'une pression trans-membranaire à l'aide d'une arrivée d'azote. Une vanne de régulation permet de régler la pression trans-membranaire appliquée. Deux électrodes Ag/AgCl/Cl sont placées dans la solution de KCl $10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ en entrée et sortie du module membranaire (cellule Amicon© de filtration de 4 cm$^3$). Les électrodes, reliées à un millivoltmètre à haute impédance d'entrée, permettent la mesure de la différence de potentiel ($\Delta\phi$) entre les pores de la membrane. L'acquisition est réalisée à l'aide d'un ordinateur équipé du logiciel PROFLUID 3.00. D'après l'équation d'Helmotz-Smoluchovsky, la différence de potentiel peut s'exprimer en fonction de la pression trans-membranaire ($\Delta P$) appliquée :

$$\Delta\Phi = \frac{\varepsilon * \xi}{\mu * \sigma} \Delta P \qquad \textit{Équation 26}$$

avec $\Delta\phi$, la différence de potentiel entre les pores de la membrane (V)

$\varepsilon$, la permittivité (F.m$^{-1}$)

$\xi$, le potentiel zêta (V)

$\mu$, la viscosité dynamique de la solution de KCl à $10^{-3}$ mol.L$^{-1}$(Pa.s)

$\sigma$, la conductivité de la solution de KCl à $10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ (S.m$^{-1}$)

Le potentiel d'écoulement est défini comme :

$$PE = \frac{\Delta\Phi}{\Delta P} \qquad \textit{Équation 27}$$

En traçant $\Delta\phi$ en fonction de $\Delta P$, PE n'est autre que le coefficient directeur de la droite obtenue.

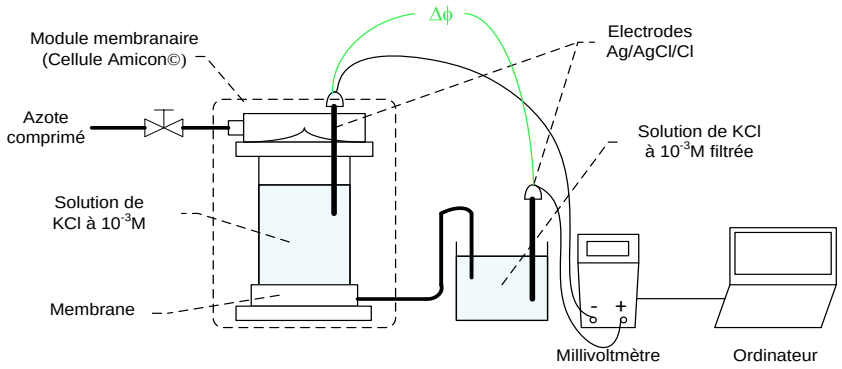



Figure 38 : Schéma du montage de mesure du potentiel d'écoulement (PE)

### III.5.2. Analyse morphologique des surfaces membranaires

L'analyse morphologique des surfaces membranaires est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images obtenues peuvent apporter des informations sur l'épaisseur, la structure et l'organisation d'un colmatage sur la surface membranaire après une filtration.

Avant l'observation au microscope les échantillons sont d'abord déshydratés dans de l'éthanol puis dans de l'hexaméthyledisilazane (HMDS) pour conserver les surfaces et volumes. Les échantillons sont ensuite métallisés, c'est à dire recouverts d'une couche d'or, puis placés sur des plots d'analyse en aluminium, maintenus par un scotch carbone, avant d'être placés dans la chambre d'analyse. Cette dernière est maintenue sous un vide secondaire à $10^{-6}$ torr. L'énergie du faisceau envoyé sur l'échantillon est de 3 keV et les grossissements utilisés sont de x10 000 ou x20 000. L'appareillage utilisé est un JEOL JSM-6301F du SCIAM à Angers.

### III.5.3. Analyse topographique par la mesure de la rugosité de la surface membranaire par microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique utilisé est un thermomicroscope autoprobe CP-research (Veeco, Dourdan, France). Les échantillons ont été analysés en mode contact avec des leviers ULCT-AUMT-AB (pointe en nitrure de silicium), avec une vitesse de balayage de 1 Hz, une force d'appui de 10 nN, et une fenêtre d'analyse de 50 µm². L'analyse topographique des images permet de déterminer la rugosité moyenne (Ra) des différents échantillons membranaires (Chapitre 2, § IV.5.). Le traitement des images est effectué avec le logiciel SPMLab602 de VEECO, licence GA&P (Angers, France). Les analyses ont été effectuées au SCIAM à Angers. La rugosité moyenne obtenue par l'analyse d'image est déterminée avec l'équation suivante :

$$Ra = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} |z(x,y)|.dx.dy$$

*Équation 28*

avec Lx et Ly les dimensions de la surface étudiée dans le plan (x,y)

### III.5.4. Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact est une méthode optique utilisée pour déterminer les propriétés de mouillage (hydrophobicité/hydrophilicité) d'une région localisée sur la surface d'un solide. Elle est particulièrement bien adaptée pour évaluer la modification des propriétés hydrophiles ou hydrophobes des membranes dues à un colmatage résultant de l'adsorption de molécules organiques. Cette méthode est utilisée pour des solides qui ont une rugosité de surface moyenne (Ra) inférieure à 100 nm.

L'appareil utilisé est un DS30 de marque Krüss et le mode de mesure est de la goutte posée (*Figure 39*).

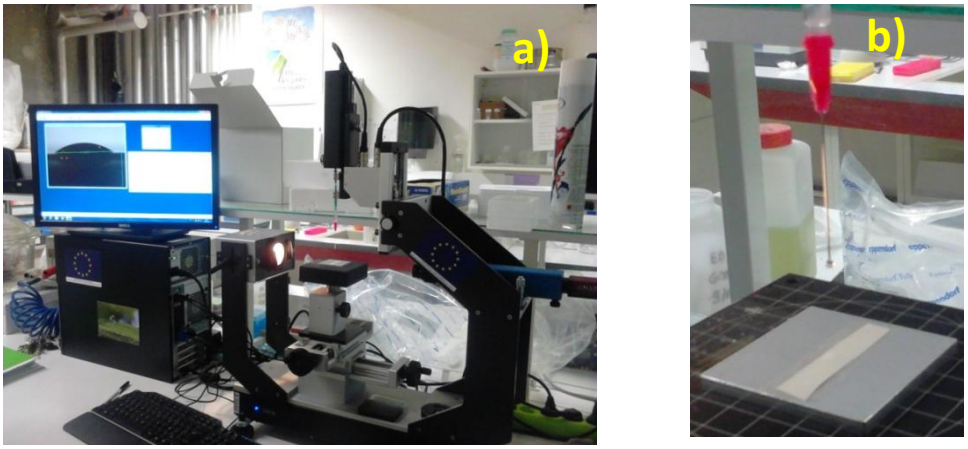



Figure 39: a) Appareil de mesure d'angle de contact (Laboratoire GEPEA, 2013) b) la plaque qui l'échantillon membranaire, l'aiguille de la seringue et la goutte d'eau

Une goutte d'eau osmosée, de 2,35 µL, est placée à l'aide d'une micro-seringue sur une surface homogène plate. L'angle de contact mesuré est l'angle entre la surface du solide et la tangente au point d'intersection solide/goutte de liquide (*Figure 40*). Cet angle est mesuré à l'aide d'une caméra et du logiciel Drop Shape Analysis. Les mesures ont été réalisées 2 fois pour chaque échantillon.

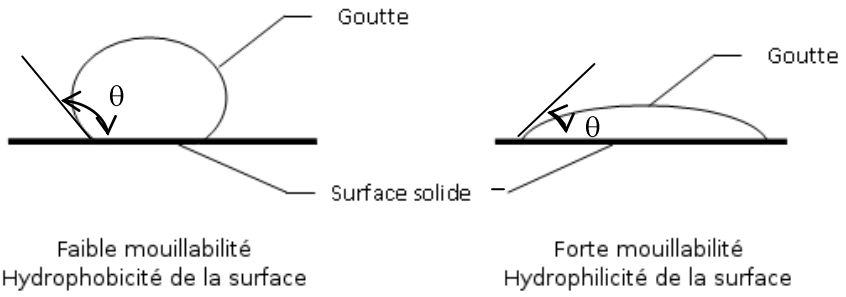



Figure 40 : Mouillabilité et Angle de contact suivant le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface solide

- **Description des techniques d'analyses des eaux reconstituées, des perméats et des filtrats**

## IV.1. Paramètres physico-chimiques

### IV.1.1. pH

Le pHmètre utilisé (meterlab PHM 210) provient de chez Radiometer. La sonde pH est directement plongée dans les solutions pour les mesures après avoir été calibrée dans des solutions tampons dont le pH est égal à 4,01, 7,01 et 10, 01.

### IV.1.2. Conductivité

Les mesures de la conductivité des solutions sont réalisées avec un appareil portatif (CyberScan 650) de chez Eutech Instrument. La conductivité, mesurée à une température T, est corrigée pour l'exprimer à 20°C. La correction de température est effectuée à l'aide de tables contenant des facteurs de correction de température (Rodier *et al.*, 1996, Chapitre 4, §. 4.3, p. 60-61).

### IV.1.3. Chromatographie ionique

L'appareil Dionex utilisé est composé de deux unités : DX-120 et ICS-900 chacune associée à une résine échangeuse d'ions (phase stationnaire), une pour les cations et l'autre pour les anions. Des solutions d'acide sulfurique à 17 mM et de carbonate de sodium à 9 mM servent respectivement d'éluent (phase mobile) pour la chromatographie cationique et anionique. La détection se fait par conductimétrie et les concentrations sont déterminées à l'aide d'étalons internes. Les données sont transférées sur ordinateur grâce au logiciel Chromeleon version 6 .0.

Tous les échantillons sont filtrés à 0,45 µm avant mesure par chromatographie ionique. Les échantillons sont dilués 10 et 150 fois, afin d'être dans les bonnes gammes de concentrations pour les sels recherchés.

### IV.1.4. Carbone organique total et dissous

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil Shimadzu TOC-L équipé d'un passeur ASI de 93 flacons de 24 mL. Un ordinateur permet l'acquisition des données via le logiciel TOCL sample table editor (*Figure 41*).

La méthode de détermination du Carbone Organique Total (COT) et Dissous (COD) en milieu salin s'effectue par oxydation catalytique à haute température. Des prises d'échantillons de 150 µL sont prélévées, acidifiées avec HCl 2N (3%), mis à buller à l'air pendant 1 min 30 directement dans la seringue d'injection de l'appareil. Ceci permet de chasser le carbone inorganique et le carbone organique volatile. Les échantillons sont ensuite injectés dans un four vertical (tube rempli de billes catalytiques) et chauffé à 680°C. Le four est spécifiquement dédié pour le passage de suspensions très salines (~ 35 $g.L^{-1}$).

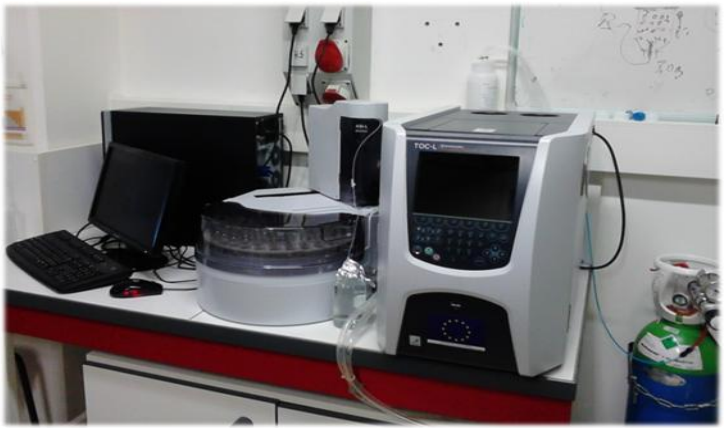


Figure 41 : COTmètre TOC-L (Shimadzu) (laboratoire GEPEA, 2013)

Des courbes d'étalonnages sont réalisées à chaque début de séries d'analyses avec des solutions salines d'hydrogénophtalate. Le sel utilisé pour les solutions étalon est le même que celui qui sert à préparer l'eau de mer. Les solutions étalon de concentrations égales à 10, 20 et 40 $mg_C/L$ sont utilisées pour déterminer les concentrations des solutions mères (solution stock) d'alginates et d'acides humiques. Les solutions étalon de concentrations égales à 0,5, 1 et 3 $mg_C/L$ sont utilisées pour la mesure de la matière organique contenue dans les filtrats, perméats, eaux de rétro-lavages et alimentation.

Pour chaque échantillon deux analyses sont effectuées. Trois à quatre injections sont réalisées par analyse afin d'obtenir une valeur moyenne en carbone organique avec un coefficient de variation inférieur à 2 %.

Toute la verrerie nécessaire pour la détermination du carbone organique (flacons de prélèvement des échantillons, flacons de 24 mL, verrerie pour la reconstitution d'eau) est au préalable décontaminée par passage au four à 450°C pendant une durée de 5 h.

Les échantillons pour la mesure du COD sont obtenus par filtration à 0,7 µm sur filtre GF/F.

### IV.1.5. Absorbances à 254 nm et teneurs en acides humiques

Les acides humiques (AH) sont des composés qui possèdent des fonctions aromatiques, qui absorbent à 254 nm. L'intensité de l'absorbance dépend de la concentration en AH présents dans l'échantillon. Les teneurs en AH sont déterminées grâce à une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration en AH.

La courbe d'étalonnage est réalisée à partir de dilution par 15, 20, 25, 50 et 100 d'une solution mère d'AH à 35 $g_{sel}.L^{-1}$ dont la concentration en carbone est connue (détermination à l'aide d'un COTmètre). La gamme de concentration obtenue est comprise entre 0,20 et 1,5 $mg_C.L^{-1}$. La courbe d'étalonnage est réalisée à chaque reconstitution d'eau et lors de chaque expérience de filtration. Les mesures d'absorbance à 254 nm sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis de Perkin Elmer en duplicat.

### IV.1.6. Turbidité

Les mesures de turbidité ont été effectuées avec un turbidimètre Hach 2100AN IS. La valeur indiquée sur le turbidimètre n'étant pas stable, les 10 premières valeurs affichées par le turbidimètre sont prises pour faire ensuite une moyenne.

### IV.1.7. Matières en suspension (MES)

Des filtres Whatman, de diamètre moyen de pores égal à 0,7 µm, sont placés préalablement 24 h à l'étuve à 110 °C pour les sécher. Ils sont ensuite sortis de l'étuve avant le prélèvement puis placés dans un dessiccateur pour une durée de 15 minutes. Ensuite, ils sont pesés avec précaution notamment sans les toucher avec les doigts.

Un volume connu d'échantillon est filtré sur Büchner, afin d'obtenir une coloration significative sur le filtre. Puis les filtres sont de nouveau placés à l'étuve à 110 °C pendant 24 h, refroidis au dessiccateur avant pesée.

La différence de la masse du filtre avec et sans dépôt permet d'obtenir la masse de matière sèche et d'en déduire la concentration en matières en suspension ($g.L^{-1}$) connaissant le volume filtré.

### IV.1.8. Pouvoir colmatant

Le pouvoir colmatant de l'eau est déterminé par mesure d'indices de colmatage tels que le $SDI_{15}$ (Silt density index) et le $MFI_{0,45µm}$ (Modified fouling index). Ces mesures sont réalisées avec un banc de mesures disponible au laboratoire (*Figure 42*).

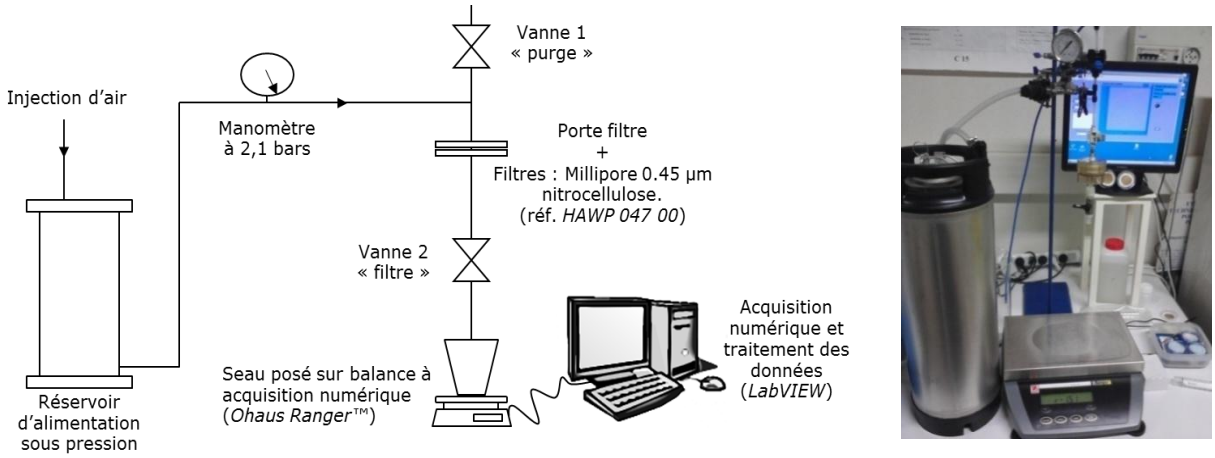



Figure 42: a) Schéma du dispositif de mesure du SDI ; b) Photo du banc de mesure du laboratoire

### ➢ *Détermination du SDI* :

Le SDI, exprimé en %/min, est déterminé suivant le protocole de la norme ASTM D-4189-95 (Annexe VI). Il est défini de la façon suivante :

$$SDI_{\left(\%_{\overline{min}}\right)} = \frac{100\left(1 - {t_i}/{t_f}\right)}{t_T}$$

*Équation 29*

avec $t_i$, la durée nécessaire pour filtrer les 500 premiers mL de la suspension à analyser (s)

$t_f$, la durée nécessaire pour obtenir 500 mL de filtrat après une durée de filtration égale au temps $t_T$ (s)

$t_T$, la durée entre le début de la filtration et le début de la deuxième prise d'échantillon (min), généralement 15 min.

La membrane utilisée est une membrane Millipore 0,45 µm en nitrocellulose (Réf. HAWP 04700)

### ➢ *Détermination du MFI* :

Cet indice de colmatage est pour la première fois introduit par Schippers et Verdouw (1980). Contrairement au SDI, celui-ci prend en compte les mécanismes de colmatage présents lors d'une filtration frontale effectuée à pression constante. En effet le MFI est obtenu en prenant en compte une équation de filtration sur gâteau de type Darcy. Il est défini comme étant égal au coefficient directeur de la région linéaire du graphique t/V=f(V) avec t le temps de filtration et V le volume cumulé de

filtration (*Figure 43*). Le MFI est exprimé en s/L². Le dispositif et la membrane utilisée pour la mesure du MFI sont les mêmes que pour la mesure du SDI.

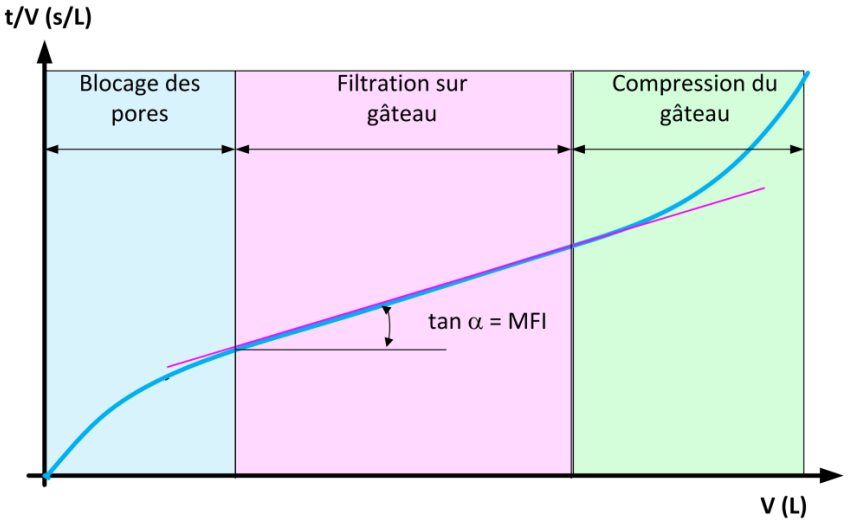



Figure 43 : Détermination du $MFI_{0,45}$ (Schippers and Verdouw, 1980)

## IV.2. Comptage cellulaire des micro-algues

L'appareil utilisé est un Qicpic *wet disperser Lixell* (*Figure 44*). Cet appareil permet l'analyse granulométrique (de taille et de forme) d'une suspension. Il permet de caractériser des particules de 2 à 200 µm et repose sur un concept combinant une analyse dynamique (DIA) avec un système de dispersion par voie humide. La détection des matières en suspension se fait par analyse d'image réalisée par une caméra présente dans le système, focalisée sur la cuvette. La prise d'image est fixée à une fréquence de 25 Hz, soit une prise de 25 images en 1 seconde, pendant 240 secondes. Le logiciel Windox 5 permet ensuite le traitement des données afin d'obtenir le nombre de particules présentes dans l'échantillon en fonction de leurs tailles.

Figure 44: Appareil Qicpic Lixell, analyseur de matières en suspension et sa cuvette contenant l'échantillon à analyser (laboratoire GEPEA)

Les mesures sont répétées 4 fois pour chaque échantillon. La concentration finale est la moyenne des 4 concentrations obtenues par échantillon. L'appareil a la possibilité de ne dénombrer qu'un certain type de particules pour lesquelles des critères de sélection peuvent être définis par l'opérateur (diamètre moyen, FERET min, FERET max, sphéricité,…). Un filtre est donc appliqué sur les donnés obtenues de manière à ne dénombrer que les cellules de micro-algues (Castaing, 2011).

# Chapitre 3 : Méthodologie de reconstitution d'un bloom algal

L'eau de mer contient les mêmes familles de constituants quelle que soit la région dans le monde. Cependant les teneurs des composés varient suivant les marées, les saisons, la température, les régions, les conditions météorologiques, etc. En utilisant de l'eau de mer naturelle comme ressource première pour les opérations de filtration, les expériences ne seraient donc ni reproductibles ni répétables de part la variabilité de l'eau de mer.

Afin de maîtriser et de connaître précisément la suspension d'alimentation des procédés de filtration, une eau de mer synthétique exempte en micro-algues a été préparée au laboratoire avec des caractéristiques proches de celles des eaux de mer réelles en termes de composition, concentration et granulométrie. L'ajout de micro-algues est ensuite réalisé dans le but de simuler un bloom algal.

Comme il a été vu précédemment, l'eau de mer est à la fois constituée de matières minérales et de matières organiques naturelles à l'état dissous ou en suspension (Chapitre 1, § I.). Le *Tableau 25* comprend les principales classes de composés rencontrées dans l'eau de mer ainsi que leurs concentrations.

Tableau 25 : Composition moyenne d'une eau de mer réelle (en l'absence de bloom algal)

| **Classes des composés** | **Concentrations** |
|---|---|
| • Matières en suspension | |
| Minérales | 10 $mg.L^{-1}$ |
| Organiques (phytoplancton) | $10^3$ $cellules.L^{-1}$ |
| • Matières dissoutes | |
| Minérales (sels) | 35 $g.L^{-1}$ |
| Matières Organiques (MOD) | 1 $mg_C.L^{-1}$ |
| Substances humiques (60%-80%) | 0,6 - 0,8 $mg_C.L^{-1}$ |
| Polysaccharides (20%-40%) | 0,2 - 0,4 $mg_C.L^{-1}$ |

La reconstitution d'une eau de mer doit donc prendre en compte les composés à la fois minéraux mais surtout organiques puisque ces derniers posent de gros problèmes de colmatage des membranes d'osmose inverse et des prétraitements (MF/UF/NF) (Kennedy *et al.*, 2008; Moonkhum *et al.*, 2010). L'eau de mer préparée prend également en compte des composés particulaires et dissous.

Pour la reconstitution de l'eau de mer l'objectif est de sélectionner des composés ou des produits modèles pour chaque classe, de manière à pouvoir les ajouter à façon aux différentes concentrations souhaitées.

L'eau de mer ainsi reconstituée ne peut pas prendre en compte toute la complexité d'une eau de mer réelle mais elle devrait permettre d'évaluer la contribution des principaux constituants sur le colmatage.

# I. Sélection de constituants modèles

## I.1. Matières minérales

### I.1.1. Fraction particulaire

Afin de modéliser la matière minérale particulaire il a été choisi d'utiliser de la bentonite. Cette dernière est une argile essentiellement constituée de montmorillonite. C'est donc un composé particulaire entièrement minéral. La bentonite est fréquemment utilisée dans des travaux portant sur l'étude du colmatage des procédés membranaires (Pontié *et al.*, 2012 ; Mendret, 2007 ; Le Clech *et al.*, 2007 ; Naceur *et al.*, 2003) car elle est déjà présente dans les eaux naturelles.
La bentonite utilisée pour la reconstitution d'eau de mer, est fournie par la société Riedel de Haën. La taille des particules est comprise entre 0 et 200 µm.

Un autre composé minéral, le kieselguhr ou « terre de diatomée » est ajouté dans l'eau de mer reconstituée. Le kieselguhr est une variété de diatomite, roche sédimentaire d'origine organique et fossile, se composant de restes fossilisés de diatomées qui sont des micro-algues répandues dans l'eau de mer (Chapitre 1, § I.1.2.1).
Les teneurs choisies pour ces composés (kieselguhr et bentonite) sont de 5 mg/L chacun. Cette concentration correspond aux teneurs rencontrées dans une eau de mer de type Atlantique (Prou, 1993). Les deux composés sont conservés dans une étuve à 100°C avant la préparation de l'eau de mer synthétique.

### I.1.2. Fraction dissoute

Différents sels sont présents dans l'eau de mer à des teneurs variables (Chapitre 1, § I.1.1.1.). Dans le but d'éviter d'introduire un par un les sels nécessaires, et donc de perdre le moins de temps possible dans l'élaboration de l'eau de mer, une préparation de sels (INSTANT OCEAN™) a été utilisée. L'analyse de la teneur en sels des solutions préparées à partir des sels INSTANT OCEAN™ montre que leurs concentrations sont proches de celle de l'eau de mer de référence (*Tableau 26*). Ce mélange de sels est classiquement utilisé dans les aquariums. Ainsi 35 g du mélange de sels ont été introduits par litre d'eau osmosée.

Des tests ont cependant été effectués avec du gros sel de Guérande et ont montré que les teneurs des ions minoritaires dans l'eau de mer ainsi préparée ($K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ et $SO_4^{2-}$) étaient largement inférieures à celles classiquement rencontrées dans le milieu naturel (*Tableau 26*). Le sel de Guérande

ne permettait pas non plus de réaliser une eau de mer reproductible du point de vue de la matière organique.

Tableau 26 : Teneurs en sels (mg.L$^{-1}$) d'une solution de sels de Guérande à 35g/L (SG), d'une solution de sels marins à 35 g.L$^{-1}$ (SM), de l'eau de mer de référence (Edm Ref) et de l'eau de mer du Croisic (Edm du Croisic)*

| | SG (35 g.L$^{-1}$) | SM (35 g.L$^{-1}$) | Eau de mer de référence (Copin montégut, 2002) | Edm du Croisic* |
|---|---|---|---|---|
| (mg/L) | | | | |
| $Na^+$ | 12540 | 9458 | 10 770 | HDs |
| $K^+$ | 31 | 351 | 399 | 398 |
| $Mg^{2+}$ | 107 | 1341 | 1 290 | 1015 |
| $Ca^{2+}$ | 73 | 393 | 412 | 454 |
| F- | HDi | HDi | 1 | HDi |
| $Cl^-$ | 20948 | 18411 | 19 354 | HDs |
| $Br^-$ | 15 | 82 | | |
| $NO_3^-$ | | | | 86 |
| $SO_4^{2-}$ | 368 | 2726 | 2 712 | 2557 |
| $HCO_3^-$ | | HDi | 118-146 | HDi |

HDi : Hors Détection inférieure ; HDs : Hors Détection supérieure

*L'eau de mer du Croisic a été prélevée au Croisic entre septembre et octobre 2012 (Loire-Atlantique, France, Latitude : 47° 17' 38,09'' Nord Longitude : 2° 30'32,07'' Ouest).

## I.2. Matières organiques naturelles

Les matières organiques naturelles peuvent se décomposer en deux sous catégories ; les matières organiques particulaires et les matières organiques dissoutes.

### I.2.1. Fraction particulaire

Les matières organiques particulaires (MOP) proviennent majoritairement du phytoplancton présent dans l'eau de mer (Chapitre 1, § I.1.2.1.). Il a été décidé que l'eau de mer reconstituée «de référence », c'est-à-dire sans bloom algal ne contiendrait pas de micro-algues. Ce choix a été fait pour des raisons pratiques et de reproductibilité des suspensions, pas besoin de cultiver des micro-algues ni d'attendre qu'elles soient en phase de croissance stationnaire, même si l'eau de mer naturelle contient toujours des micro-algues.

### I.2.2. Fraction dissoute

Parmi les matières organiques dissoutes présentes dans l'eau de mer naturelle, les substances humiques ainsi que les polysaccharides sont les substances majoritairement retrouvées dans l'eau de mer (Chapitre 1, § I.1.2.2.). Ces composés peuvent également se retrouver à l'état colloïdal et particulaire. Ces substances sont aussi responsables du colmatage des membranes d'osmose inverse et

des procédés de prétraitement dans les usines de dessalement d'eau de mer (Kinamura *et al.*, 2004 ; Huang *et al.*, 2007 ; Chapitre 1, § III.4.).

Les substances humiques sont composés de 80 % d'acides fulviques et 20 % d'acides humiques (Chapitre 1, § I.1.2.2.). Les composés facilement disponibles dans le commerce et souvent utilisés comme composés modèles des substances humiques sont les acides humiques (Katsoufidou *et al.*, 2005 ; Costa *et al.*, 2006 ; Naceur *et al.*, 2003). Les acides humiques utilisés pour l'étude sont fournis par Acros Organics (Humic acid sodium salt, 50-60 % (as humic acid), CAS : 9005-32-7).

Pour les polysaccharides, les alginates sont souvent rencontrés comme composés modèles dans différents travaux qui ont porté sur le colmatage de membranes (Katsoufidou *et al.*, 2010 ; Sioutopoulos et Karabelas, 2012). Les alginates sont des sels de l'acide alginique qui est un biopolymère d'origine marine obtenue à partir de macro-algues brunes. Les alginates ont donc été choisis pour représenter les polysaccharides dans l'eau de mer synthétique. Ils sont obtenus à partir de la dissolution d'acide alginique (Sigma-Aldrich) dans une eau salée à 35 $g.L^{-1}$.

Les concentrations en acides humiques et en alginates sont ajustées respectivement à 0,8 $mg_C.L^{-1}$ et 0,2 $mg_C.L^{-1}$ dans l'eau de mer synthétique.

Pour résumer, les concentrations des différents composés de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues sont regroupées dans le *Tableau 27*.

Tableau 27 : Composition de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues

| **Composés** | **Concentration dans eau de mer reconstituée** |
|---|---|
| Sels marins pour aquarium | 35 $g.L^{-1}$ |
| Bentonite | 5 $mg.L^{-1}$ |
| Kieselguhr | 5 $mg.L^{-1}$ |
| Alginates (Alg) | 0,2 $mg_C.L^{-1}$ |
| Acides Humiques (AH) | 0,8 $mg_C.L^{-1}$ |

# II. Reconstitution d'une eau de mer sans micro-algues

## II.1. Réalisation des solutions « stocks » d'alginates et d'acides humiques dissous

En présence de sels les acides humiques et les alginates interagissent avec les sels et forment des complexes. La taille de ces composés augmente donc ce qui diminue leur fraction dissoute. L'objectif

est donc de préparer des solutions concentrées, ne contenant que les fractions dissoutes des acides humiques et des alginates, qui seront ensuite utilisées pour reconstituer une eau de mer.

### II.1.1. Solution d'alginates dissous (1L)

35 g de sels INSTANT OCEAN™ sont dissous dans 500 mL d'eau osmosée. 0,2 g d'acide alginique sont introduits par la suite dans la solution et le tout est complété jusqu'à 1L par de l'eau osmosée. La solution d'alginates obtenue est ensuite filtrée sur filtre GF/F Whatman à 0,7 µm. Le filtrat est récupéré et constitue la solution stock d'alginates dissous (*Figure 45*).

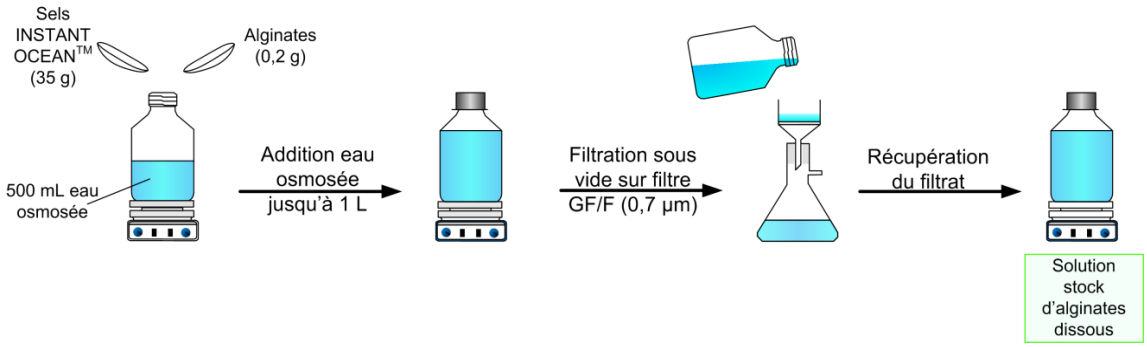



Figure 45: Schéma pour la réalisation d'1 L de solution stock d'alginates dissous dans de l'eau salée à 35g.$L^{-1}$

La solution d'alginates dissous est stockée à +4°C au réfrigérateur. Sa concentration en $mg_C$ de carbone par litre est ensuite déterminée par mesure de COD au COTmètre, la veille de chaque reconstitution d'eau de mer. Le volume de la solution stock d'alginates ($V_{alg\ dissous}$) à prélever pour obtenir un apport en concentration de 0,2 $mg_C.L^{-1}$ dus aux alginates dans l'eau de mer reconstituée sans micro-algues est calculé suivant l'*Équation 30*:

$$V_{alg\ dissous} = \frac{C_{alg\ (EdmR)} * V_{Edm\ R}}{C_{alg\ dissous}}$$

*Équation 30*

avec $C_{alg\ dissous}$, la concentration en carbone dans la solution stock d'alginates dissous ($mg_C/L$)

$V_{alg\ dissous}$, le volume de la solution stock d'alginates dissous à prélever (L)

$C_{alg\ (EdmR)}$, la concentration voulue en carbone apporté par les alginates, dans l'eau de mer reconstituée sans micro-algues, soit 0,2 $mg_C.L^{-1}$

$V_{EdmR}$, le volume total de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (L)

### II.1.2. Solution d'acides humiques dissous

Pour réaliser la solution d'acides humiques dissous, une solution mère concentrée en acides humiques à 1 g/L est réalisée au préalable.

1 g d'acides humiques (AH) est ajouté dans 500 mL d'eau osmosée. Afin de dissoudre totalement les acides humiques 62,4 mL de NaOH 2N sont ajoutés dans la solution. Celle-ci est complétée jusqu'à 1 L par de l'eau osmosée. Elle est ensuite laissée sous agitation pendant 24 h à l'abri de la lumière (Pontié *et al.*, 2012). Puis dans 500 mL d'eau osmosée sont ajoutés 70 g de sels INSTANT OCEAN™. Une fois dissous, 1 L de la solution concentrée d'AH est ajoutée. La solution devient directement hétérogène en présence des sels. Le tout est complété avec de l'eau osmosée jusqu'à 2 L. La solution concentrée d'AH ajoutée contenant de la soude, il est nécessaire d'ajuster le pH de la solution à 7-8, par ajout d'HCl 2N.

La solution obtenue est ensuite filtrée sur filtre GF/F Whatman à 0,7 µm. Le filtrat est récupéré et constitue la solution stock d'AH dissous (*Figure 46*).

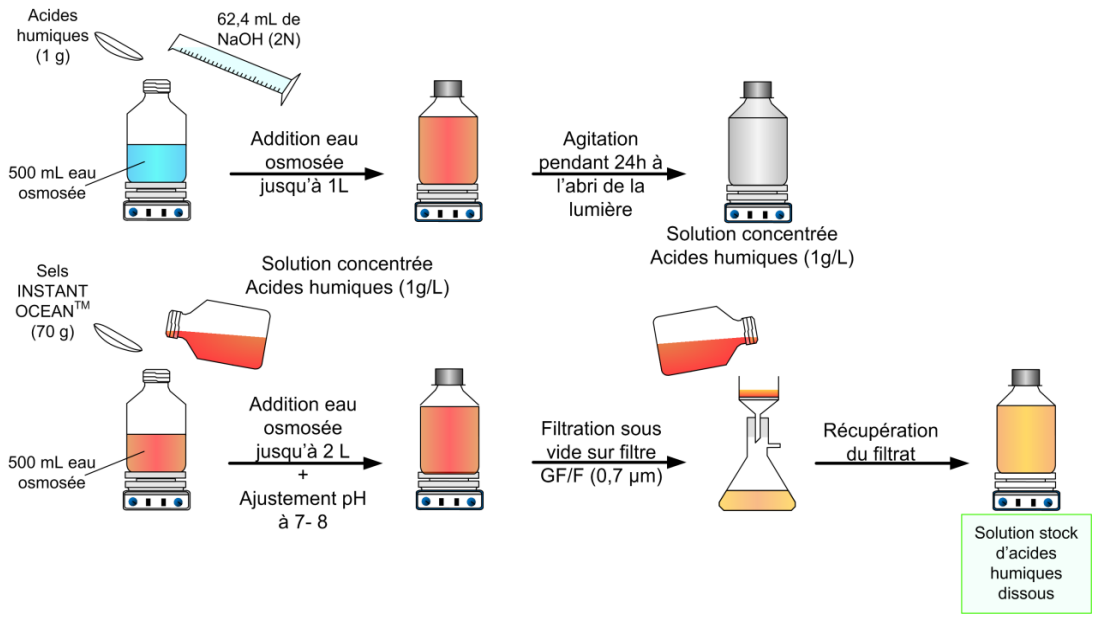

Acides humiques (1 g)
62,4 mL de NaOH (2N)
500 mL eau osmosée
Addition eau osmosée jusqu'à 1L
Agitation pendant 24h à l'abri de la lumière
Solution concentrée Acides humiques (1g/L)
Sels INSTANT OCEAN™ (70 g)
Solution concentrée Acides humiques (1g/L)
500 mL eau osmosée
Addition eau osmosée jusqu'à 2 L + Ajustement pH à 7- 8
Filtration sous vide sur filtre GF/F (0,7 µm)
Récupération du filtrat
Solution stock d'acides humiques dissous

Figure 46 : Schéma de réalisation d'2 L de solution stock d'acides humiques dissous dans de l'eau salée 35g.L$^{-1}$

La solution stock d'AH dissous est stockée à +4°C au réfrigérateur. Sa concentration en $mg_C$ de carbone par litre est ensuite déterminée par mesure de COD au COTmètre, la veille de chaque reconstitution d'eau de mer. De la même manière que pour les alginates, le volume de solution stock d'AH ($V_{AH\ dissous}$) à introduire est déterminé avec un bilan matière et s'exprime :

$$V_{AH\ dissous} = \frac{C_{AH\ (EdmR)} * V_{Edm\ R}}{C_{AH\ dissous}}$$

*Équation 31*

avec $V_{AH\ dissous}$, le volume de la solution stock d'AH dissous à prélever (L)

$C_{AH\ dissous}$, la concentration en carbone de la solution stock d'AH dissous ($mg_C/L$)

$C_{AH\ (EdmR)}$, la concentration voulue en carbone apporté par les AH dans l'eau de mer reconstituée sans micro-algues, soit 0,8 $mg_C.L^{-1}$

$V_{EdmR}$, le volume total de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (L)

## II.2. Elaboration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues

Dans de l'eau osmosée (suffisamment pour dissoudre les sels, suivant le volume de l'eau de mer à reconstituer), les différents constituants sont ajoutés successivement selon le même ordre que présenté dans le *Tableau 27*. La solution est agitée entre chaque ajout de constituant. Une fois que l'ensemble des constituants nécessaires est introduit, le volume souhaité est obtenu en complétant avec de l'eau osmosée.

## II.3. Caractérisation de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues

Le *Tableau 28* présente les valeurs moyennes des caractéristiques obtenues lors des reconstitutions d'eau de mer réalisées au cours de toute l'étude (6 reconstitutions).

Tableau 28 : Caractéristiques moyennes de l'eau de mer reconstituée réalisées sur 6 reconstitutions comparée à une gamme de valeurs pour l'eau de mer naturelle établiesavec 6 eau de mer naturelle dans différents endroits du monde (Gaid et al., 2007 ; Leparc et al., 2007 ; Petry et al., 2007 ; Copin-Montégut, 1991)

| | **Eau de mer reconstituée** (moyenne sur 6 reconstitutions) | **Eau de mer naturelle** (Moyenne sur 6 types d'eaux) |
|---|---|---|
| Turbidité (NTU) | 3,49 ± 0,17 | 0,1 –20 |
| pH | 7-8 | 7,4 –8,5 |
| MES ($mg.L^{-1}$) | 8,69 ± 1,71 | |
| $SDI_{15}$ (%/min) | > 6,6 | > 6,6 |
| $UV_{254nm}$ | 0,08 ± 0,01 | 0,6 –18 |
| COT ($mg.L^{-1}$) | 1,76 ± 0,97 | 0,8 – 4,0 |
| COD ($mg.L^{-1}$) | 1,62 ± 0,81 | |
| Alginates ($mg_C.L^{-1}$) | 0,18 ± 0,11 | |
| Acides humiques ($mg_C.L^{-1}$) | 0,77 ± 0,07 | |
| σ (20°C) ($mS.cm^{-1}$) | 41,84 ± 3,08 | 49 – 62 |
| [Sels] ($mg.L^{-1}$) | 34 684 ± 2,62 | |
| $Na^+$ | 10 074 ± 13 | 10 945 –15 000 |
| $K^+$ | 332 ± 1 | 383 –690 |
| $Mg^{2+}$ | 1 274 ± 56 | 1 334 –1 660 |
| $Ca^{2+}$ | 414 ± 6 | 405 –780 |
| $Cl^-$ | 20 173 ± 38 | 19 080 –26 500 |
| $Br^-$ | 73 ± 1 | 45 –67 |
| $NO^{3-}$ | 158 ± 1 | 0,2 – 25 |
| $SO4^{2-}$ | 2 185 ± 15 | 2 400 – 2 965 |

La concentration totale en carbone organique dissous dans l'eau de mer reconstituée est systématiquement supérieure à celle estimée lors de l'ajout des solutions stocks des alginates et des acides humiques dissous (1 $mg_C.L^{-1}$).

Toutefois, il a été vérifié que les sels, la bentonite et le kieselguhr n'apportaient pas de carbone organique supplémentaire (*Tableau 29*). Seuls les alginates et les acides humiques apportent de la matière organique. La concentration en COD apportée par les alginates est de 0,18 $mg_C.L^{-1}$ et de 0,77 $mg_C.L^{-1}$ pour les acides humiques pour des valeurs attendues de respectivement 0,2 $mg_C.L^{-1}$ et 0,8 $mg_C.L^{-1}$. Les valeurs en COT et COD sont similaires ce qui confirme bien que le seul apport de carbone organique est sous forme dissoute.

L'excès en COT et COD dans l'eau de mer reconstitué, par rapport à ce qui est théoriquement apporté par les solutions stocks d'alginates et d'acides humiques, peut provenir de la cuve d'alimentation qui ne peut être décontaminée du fait de son trop grand volume et qui peut donc contenir des matières organiques. De plus, la cuve ne possède pas de couvercle et des poussières peuvent venir s'y déposer.

Cependant les valeurs obtenues pour le COT et le COD sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans l'eau de mer naturelle (Chapitre 1, § I.1.2.) et sont reproductibles.

Tableau 29 : Valeurs de COD et COT pour chaque solution réalisée. Détermination de l'apport en COD de chaque constituant de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues

| Solution | *SM* | *SM+B* | *SM+B+K* | *SM+B+K+Alg* | *SM+B+K+Alg+AH* |
|---|---|---|---|---|---|
| **COD($mg.L^{-1}$)** | - | - | - | 0,17 ± 0,09 | 0,94 ± 0,07 |
| **COT($mg.L^{-1}$)** | - | - | - | 0,19 ± 0,14 | 0,96 ± 0,07 |

| Composés | **Sels marin** | **Bentonite** | **Kieselguhr** | **Alginates** | **Acides humiques** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Apport en COD ($mg.L^{-1}$) par composé** | - | - | - | 0,18 ± 0,11 | 0,77 ± 0,07 |

SM= Sels Marins (INSTANT OCEAN™); B= Bentonite; K= Kieselguhr; Alg= Alginates; AH=acides humiques

Une distribution de taille des particules présentes dans l'eau de mer reconstituée sans micro-algues est réalisée, pour une gamme comprise entre 2 et 100 µm (*Figure 47*). Elle montre que la majeure partie des particules ont une taille inférieure à 20 µm.

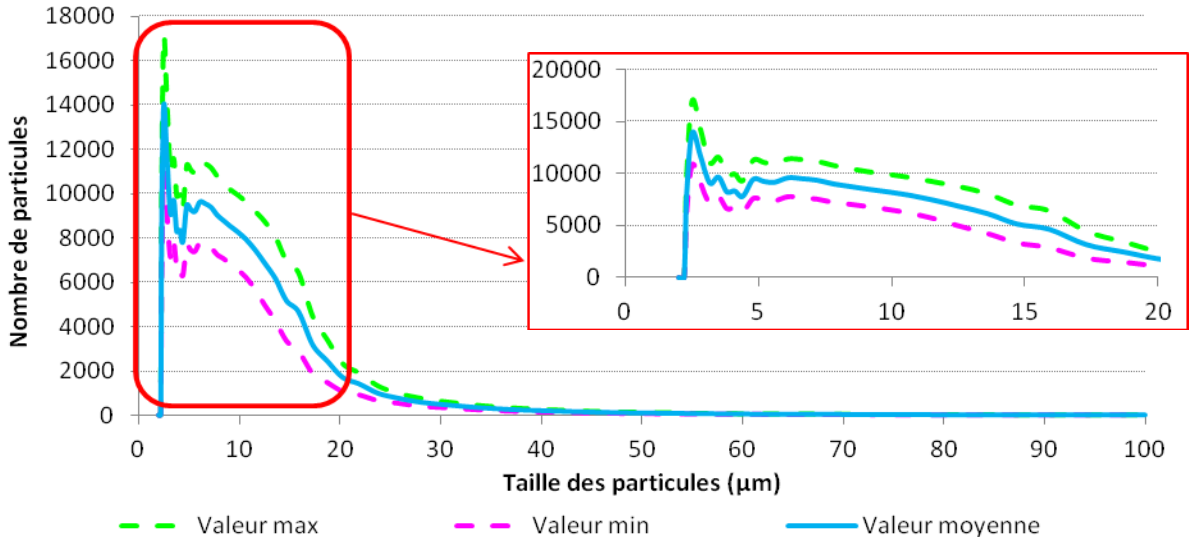



Figure 47 : Distribution de taille de l'eau de mer reconstituée entre 2 et 100 µm

# III. Reconstitution d'un bloom algal

L'eau de mer précédemment reconstituée est dopée en micro-algues afin de simuler un bloom algal. Pour cela il est nécessaire de sélectionner une micro-algue pertinente, de la mettre en culture, et de l'ajouter à l'eau de mer reconstituée de référence.

## III.1. Sélection d'une micro-algue pertinente

Selon la bibliographie sur les blooms algaux, deux principales dinoflagellés forment des blooms dans les régions où se situent des usines de dessalement et pourraient donc poser des problèmes dans le fonctionnement des usines (Chapitre 1, § I.1.2.2.4.) : *Cochlodinium polykrikoides* et *Alexandrium minutum.*

- *Cochlodinium polykrikoides*

Les micro-algues du genre *Cochlodinium* sont des espèces de micro-algues qui se répandent de plus en plus sous forme de blooms dans le monde et au niveau des usines de dessalement (*Figure 48*) (Kudela, 2012). L'espèce *Cochlodinium polykrikoides* est recensée partout dans le monde : Etats-Unis (Tomas et Smayda, 2008 ; Tang and Gobler, 2009), Japon (Kim *et al.*, 2004) ; Russie (Vershinin *et al.*, 2005) ; Chine (Huang et Dong, 2000), Korée (Jeong *et al.*, 2008 ; Song *et al.*, 2010) et Canada (Whyte *et al.*, 2001)…

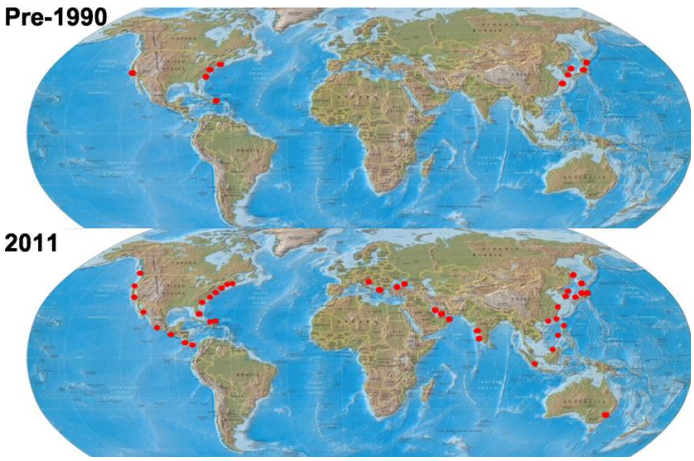



Figure 48 : Comparaison du nombre d'apparition des blooms de l'espèce *Cochlodinium sp*. entre avant 1990 et 2011 (Kudela, 2012). Les points représentent la localisation des foyers d'apparitions.

En 2008, *C.polykrikoides* est responsable d'un bloom algal qui entraîne les fermetures d'usines de dessalement d'eau de mer dans le golf persique (Richlen *et al.*, 2010).

Cette micro-algue est ichthyotoxique c'est-à-dire mortelle pour les poissons (Mulholland *et al.*, 2009 ; Richlen *et al.*, 2010 ; Gárate-Lizárraga *et al.*, 2004). Cependant, *C. polykrikoides* ne présente pas de toxines ayant un effet sur les humains, elle est l'une des micro-algues les plus petites parmi les algues répertoriées comme formant des blooms (30 µm) (*Tableau 30*). Elle produit beaucoup de mucus et est donc susceptible de colmater fortement les membranes. Elle présente une certaine similarité avec *Gymnodinium catenatum*, une autre micro-algue néfaste et présente sous forme de bloom à proximité des usines de dessalement d'eau de mer (Bolch *et al.*, *2007*). Plusieurs publications, qui étudient cette espèce, montrent aussi que celle-ci est cultivable, par le biais de photobioréacteurs à des concentrations de type bloom (Kim *et al.*, 2004 ; Jeong *et al.*, 2008)

Cependant cette micro-algue prolifère dans des eaux tropicales et n'est donc pas présente sur les côtes Atlantique. La mise en culture de cette algue au laboratoire et donc un relargage accidentel dans les milieux environnants pourrait entraîner un éventuel risque de contamination.

Tableau 30 : Caractéristiques de *Cochlodinium polykrikoides*

| | |
|---|---|
| Nom | *Cochlodinium poykrikoides* |
| Taille : | Longueur : 30-40 µm<br>Largeur : 20-30 µm |
| Forme : | Chainette |
| Toxicité : | Ichthyotoxique |
| Concentration bloom : | $10^7$ cellules.$L^{-1}$ |

- *Alexandrium minutum*

Cette micro-algue apparait le plus souvent sous forme de bloom et est une des espèces majoritairement rencontrée dans les régions accueillants des usines de dessalement d'eau de mer ; Etats-Unis (Caron *et al.*, 2010), Australie (Hallegraeff, 1992) , Chine (Yan *et al.*, 2002), Méditerranée (Bravo *et al.*, 2008 ; Frehi *et al.*, 2007). *A.minutum* est une des plus petites dinoflagellées répertoriées (*Tableau 31*). La sélection de cette micro-algue paraît intéressante pour l'étude. En effet si le procédé visé est en mesure d'éliminer une algue de cette taille il sera en principe capable d'éliminer les micro-algues de tailles supérieures.

*A.minutum* est aussi présente sous forme de bloom sur la côte Atlantique (Erard-Le Denn *et al.*, 2000 ; Lassus *et al.*, 2004). Cependant cette micro-algue est toxique. Elle contient des saxitoxines (PSP), nuisibles pour les poissons, les mollusques ainsi que pour les humains lors de la consommation des coquillages (Bricelj et Shumway, 1998). C'est d'ailleurs l'une des micro-algues responsable de la contamination des mollusques des fermes aquacoles. Son élimination dans ces filières a récemment fait l'objet de travaux de recherche au laboratoire (Castaing, 2011).

Le choix de l'algue se porte donc sur *Alexandrium minutum*. Cependant son caractère toxique empêche sa culture au sein du laboratoire. Il est donc recherché une micro-algue « leurre » qui présenterait les mêmes propriétés morphologiques et biologiques qu'*Alexandrium minutum* mais qui serait non toxique.

Tableau 31 : Caractéristiques d'*Alexandrium minutum*

| | |
|---|---|
| Nom | *Alexandrium minutum* |
| Taille : | Longueur : 15-30 µm<br>Largeur : 13-24 µm |
| Forme : | Sphérique |
| Toxicité : | Saxitoxine |
| Concentration bloom : | $10^8$ cellules.$L^{-1}$ |

- Micro-algue « leurre »

Le choix se porte sur la micro-algue *Heterocapsa triquetra*. En effet cette micro-algue présente les mêmes propriétés morphologiques et dimensionnelles qu'*Alexandrium minutum*. Elle produit également du mucus. De plus cette micro-algue apparait aussi sous forme de blooms. Ces blooms peuvent apparaître en même temps que ceux d'*Alexandrium minutum*, ce qui veut dire que leurs conditions de prolifération (et donc conditions de culture) sont similaires (Lassus *et al.*, 2004 ; Labry *et al.*, 2008). Cette micro-algue est aussi présente sur la côte Atlantique ce qui évite l'introduction et la contamination du littoral pour une nouvelle espèce sur le littoral en cas de rejets accidentels.

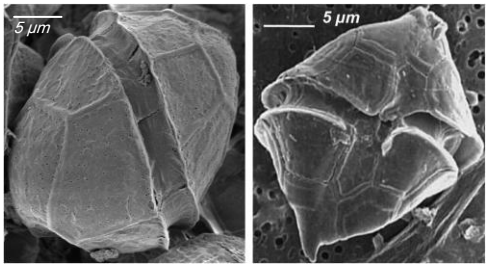



Figure 49 : Image MEB d'*A. minutum* (20–23 µm) (gauche) et *H. triquetra* (18–25 µm) (droite). (Photo d'*A. minutum* photo: GEPEA-UMR CNRS 6144 SCIAM Angers 2010; Photo d'*H. triquetra*: CNRC-NRC ISBN 0-660-96057-5) (Castaing *et al.*, 2010)

## III.2. Mise en culture d'*H.triquetra*

La culture d'*Heterocapsa triquetra* a été réalisée à l'IFREMER à Nantes au sein du laboratoire Phycotoxines. Un réacteur de 100 L, stérilisé, est ensemencé à partir de deux ballons de 10 L de culture micro-algale. Le milieu de culture est constitué de 95 % d'eau de mer préfiltrée à 0,2 µm (à 35 $g.L^{-1}$) et enrichi avec une solution nutritive de type L1 (Guillard et Hargraves, 1993).

Le réacteur fonctionne en mode continu de manière à obtenir une concentration en micro-algues la plus constante possible, comprise entre 80 000 et 100 000 $cellules.mL^{-1}$ (*Figure 50*). Une cuve de 130 L, stérilisée, fermée et remplie de milieu de culture alimente le réacteur à l'aide d'une pompe STEPDOS. Le débit est fixé à 7 $L.j^{-1}$. Les 130 L de milieu de culture sont refaits tous les 15 jours. La cuve est stérilisée une fois par mois. La température et le pH sont maintenus respectivement à 19,8 °C et 7,9 par ajout de $CO_2$.

Figure 50 : Réacteur de 100 L de culture d'*H.triquetra,* IFREMER Nantes

## III.3. Elaboration d'une eau de mer simulant un bloom algal

L'objectif est d'ajouter une quantité de micro-algues de manière à ce que la concentration dans l'eau de mer reconstituée soit celle d'un bloom. Selon les données bibliographiques, les concentrations de bloom d'*Alexandrium minutum* et d'*Heterocapsa triquetra* sont de l'ordre de respectivement $10^8$ et $10^6$ cellules.$L^{-1}$ (Chapitre 1, § I.2.2.4., *Tableau 6*). Une concentration médiane de $10^7$ cellules.$L^{-1}$ ($10^4$ cellules.$mL^{-1}$) est donc fixée pour la reconstitution du bloom.

Un comptage cellulaire est réalisé sur la culture de micro-algues à l'aide du Qicpic, de manière à déterminer la concentration exacte en micro-algues. Le volume de culture à ajouter à l'eau de mer reconstituée est évalué suivant l'*Équation 32*:

$$V_{\mu Alg} = \frac{C_{\mu Alg\,(Bloom)} * V_{Bloom}}{C_{culture\ \mu Alg}}$$

*Équation 32*

avec $V_{\mu Alg}$, le volume de culture de micro-algues à prélever (L)

$C_{culture\ \mu Alg}$, la concentration en micro-algues dans la culture (cellules.$mL^{-1}$)

$C_{\mu alg(Bloom)}$, la concentration voulue en micro-algues dans le bloom algal reconstitué, soit $10^4$ cellules.$mL^{-1}$

$V_{Bloom}$, le volume total du bloom algal reconstitué (L)

## III.4. Caractérisation de l'eau de mer simulant un bloom algal

La reconstitution des blooms algaux au cours de l'étude permet d'établir les caractéristiques moyennes d'un bloom reconstitué (*Tableau 32*). Les valeurs de turbidité, MES, COT, COD sont plus grandes que celles de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. En effet, les micro-algues, ici à une concentration moyenne de 15 000 ± 2 000 cellules.$mL^{-1}$, apportent une quantité de matières particulaires supplémentaires ce qui fait augmenter la teneur des matières en suspensions (MES). Les micro-algues sont constituées de matière organique et donc font augmenter la teneur en COT. La matière organique dissoute excrétée par les micro-algues fait augmenter la valeur en COD.

La valeur d'UV 254 nm augmente légèrement de 0,08 (cas d'une eau de mer reconstituée sans micro-algues) à 0,11 dans le cas de la reconstitution d'un bloom algal. Cette augmentation peut provenir des micro-algues ou d'autres composés contenus dans le milieu de culture ajoutés à l'eau de mer reconstituée, qui absorbent légèrement dans l'UV à 254 nm. Ces composés sont probablement amenés par l'eau de mer naturelle qui sert de milieux de nutritif lors de la culture dans le photobioréacteur et peuvent être soit des substances humiques soit des protéines qui ont des fonctions aromatiques. La

fraction majoritaire reste de substances humiques (0,08 pour les acides humiques plus des substances humiques provenant de l'eau de mer naturelle).

Dans le bloom algal reconstitué la concentration en AH ne pourra donc pas être déterminée pour la reconstitution des blooms mais uniquement pour la préparation de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. Les valeurs d'UV à 254 nm seront néanmoins associées à des concentrations de substances humiques.

Tableau 32 : Caractéristiques moyennes d'un bloom algal reconstitué réalisées sur 6 reconstitutions

| | | | |
|---|---|---|---|
| Turbidité | 6,85 | ± | 2,12 |
| pH | 7-8 | | |
| MES ($mg.L^{-1}$) | 21,90 | ± | 9,89 |
| $SDI_{15}$ (%/min) | > 6,6 | | |
| $UV_{254nm}$ | 0,11 | ± | 0,02 |
| COT ($mg.L^{-1}$) | 4,03 | ± | 1,93 |
| COD ($mg.L^{-1}$) | 2,65 | ± | 1,04 |
| Alginates ($mg_C.L^{-1}$) | 0,18 | ± | 0,11 |
| AH ($mg_C.L^{-1}$) | 0,77 | ± | 0,07 |
| σ (20°C) ($mS.cm^{-1}$) | 45,85 | ± | 1,12 |
| [Sels] ($mg.L^{-1}$) | 38,99 | ± | 0,95 |
| Concentration en micro-algues ($cellules.mL^{-1}$) | 15000 | ± | 2000 |

La distribution de taille des particules présentes dans le bloom algal reconstitué montre un fort pic aux environs de 16 µm (*Figure 51*). Ce pic correspond à la présence de la micro-algue *H. triquetra* qui a un diamètre moyen de 16µm.

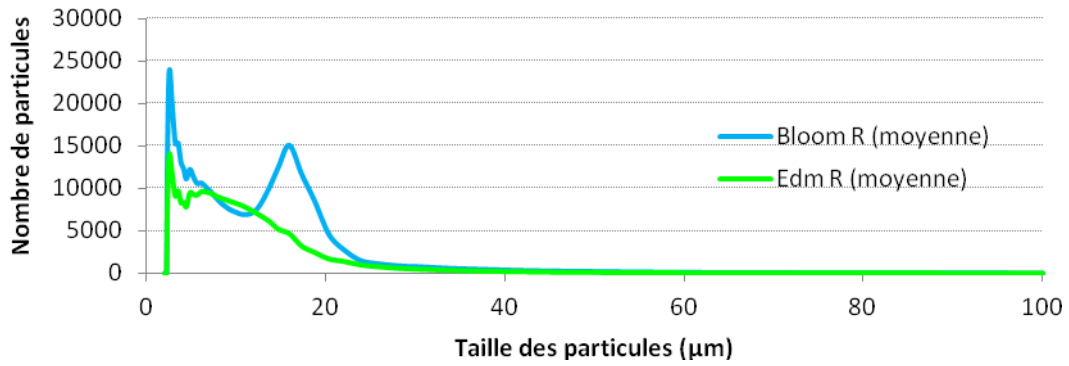



Figure 51 : Distribution de taille d'un bloom algal reconstitué comparée à la distribution d'une eau de mer reconstituée sans micro-algues

## Conclusion

Cette partie du travail a permis de mettre en place une méthodologie pour reconstituer dans un premier temps une eau de mer sans micro-algues et aboutir ensuite à simuler un bloom algal. Cette méthodologie originale ne prend pas uniquement en compte les sels de l'eau de mer mais elle inclut aussi les matières minérales particulaires et les matières organiques particulaires et dissoutes. Les caractéristiques obtenues pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues sont proches de celles trouvées dans la littérature pour de l'eau de mer naturelle.

Cette reconstitution « à souhait » d'une eau de mer sans micro-algues et d'un bloom algal et la maîtrise de la composition de ces eaux vont permettre d'étudier dans des conditions contrôlées les performances du procédé de prétraitement d'ultrafiltration ainsi que l'influence des deux eaux reconstituées sur le colmatage de la membrane.

# Chapitre 4 : Etude de l'ultrafiltration comme prétraitement d'eau de mer riche en micro-algues

Les usines de dessalement d'eau de mer doivent épisodiquement traiter des eaux concentrées en micro-algues lors des efflorescences algales. Cependant, les exploitants des usines de dessalement ont encore peu de recul sur la façon de conduire les procédés dans de pareilles circonstances et notamment dans la conduite du procédé d'ultrafiltration. L'objectif de la première partie de ce chapitre est donc de déterminer les conditions critiques en dessous desquelles une ultrafiltration durable et viable est possible. Dans la seconde partie, les performances de l'ultrafiltration comme procédé de prétraitement d'eaux de mer reconstituées sans micro-algues puis enrichies en micro-algues sont étudiées. Il s'agit d'identifier les principaux composés colmatants et de déterminer leur rôle dans le colmatage. Plusieurs aspects sont abordés lors de l'ultrafiltration des suspensions salines :

- les performances hydrauliques,
- la qualité de l'eau produite,
- l'efficacité des rétro-lavages,
- les mécanismes de colmatage.

# I. Etude des conditions critiques

## I.1. Définition des conditions critiques

Le concept de flux critique a été développé afin d'optimiser les conditions de filtration des procédés membranaires (Field *et al.*, 1995 ; Bacchin *et al.*, 1995). Il consiste à déterminer un flux de travail à partir duquel la filtration peut être conduite durablement sans formation de colmatage irréversible. Le nombre de publications sur ce concept a augmenté depuis les 20 dernières années (Bacchin *et al.*, 2006). Ce concept est utilisé en filtration tangentielle pour déterminer les conditions en dessous desquelles il n'y a pas de colmatage irréversible et de diminution de flux de perméat.

En filtration frontale et à flux de perméat constant les conditions critiques correspondent à un volume spécifique filtré critique (exprimé en $L.m^{-2}$), c'est-à-dire un volume filtré, durant un cycle de filtration ramené à la surface membranaire, à partir duquel un colmatage irréversible est observé. A flux de perméat constant le volume spécifique filtré est directement relié à une durée de filtration. Le volume spécifique filtré critique délimite deux zones. Dans la zone sous-critique aucun colmatage résiduel n'apparait au cours des cycles de filtration alors que dans la zone sur-critique la résistance de colmatage résiduel va augmenter linéairement avec la valeur du volume spécifique filtré (*Figure 52*). Pour rappel, la résistance de colmatage résiduel est définie ici comme la résistance due au colmatage restant après un rétro-lavage et avant la reprise du cycle de filtration (Chapitre 2, § I.5.2 ; Chapitre 4,

*Figure 54*). Dans le cadre de la présente thèse, une séquence de filtration est définie comme un enchaînement de plusieurs cycles de filtration entrecoupés de cycles de rétro-lavages.

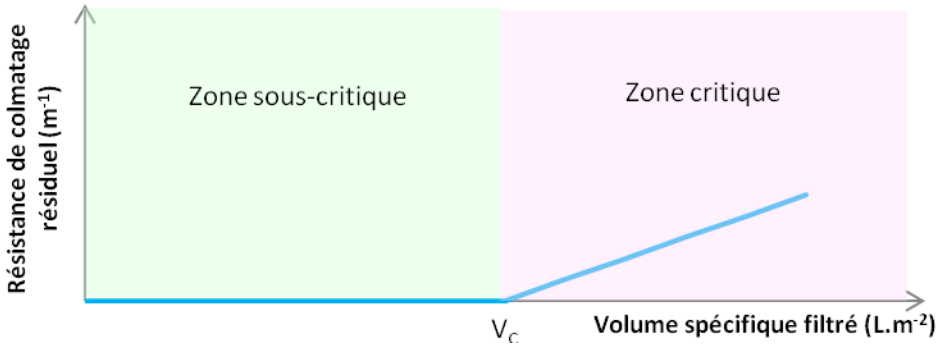



Figure 52 : Influence du volume spécifique filtré sur la résistance de colmatage résiduel en filtration frontale et à flux de perméat constant

## I.2. Méthodologie adoptée pour la détermination des conditions critiques

Généralement dans les usines de dessalement utilisant l'ultrafiltration (UF) comme procédé de prétraitement, les flux d'alimentation de l'UF sont compris entre 50 et 100 LMH (Voutchkov, 2010). Dans cette étude, il a été choisi de déterminer les conditions critiques pour un flux de perméat égal à 100 LMH. Dans les usines de dessalement, la durée des cycles de filtration est souvent comprise entre 15 et 60 minutes soit un volume spécifique filtré compris entre 25 et 100 $L.m^{-2}$ si le flux de perméat est égal à 100 LMH (*Figure 53,* zones délimitées par les pointillés). Aussi 4 volumes spécifiques filtrés, qui couvrent la gamme des volumes spécifiques filtrés classiquement utilisée dans les usines de dessalement, ont été choisis : 25, 50, 75 et 100 $L.m^{-2}$.

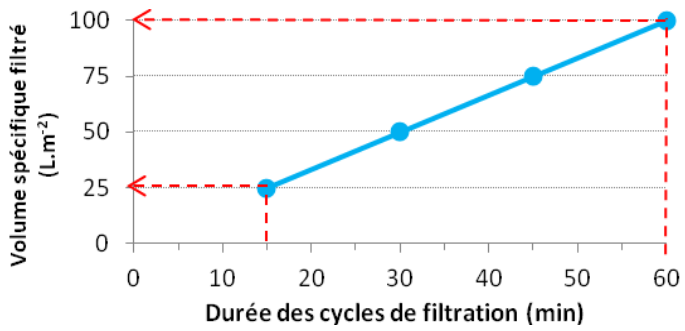



Figure 53 : Correspondance entre la durée des cycles de filtration et le volume spécifique filtré pour un flux de perméat de 100 LMH

Les conditions critiques de filtration à 100 LMH ont été déterminées sur trois types d'eaux. Il s'agit d'une eau de mer reconstituée sans micro-algues, avec micro-algues (condition de bloom algal) et enfin d'une eau de mer naturelle prélevée au Croisic (Loire-Atlantique, France, Latitude : 47° 17' 38,09'' Nord Longitude : 2° 30'32,07'' Ouest). Les prélèvements de l'eau de mer naturelle n'ont pas été effectués le même jour mais au cours d'une période entre septembre et octobre 2012. Il y a donc inévitablement une variabilité, que l'on espère réduite, des caractéristiques de chaque prélèvement de l'eau de mer naturelle. Les caractéristiques moyennes de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues et avec micro-algues sont présentées dans le chapitre 3 respectivement dans les paragraphes § II.2.2. et § II.3.3.

A un flux de perméat constant fixé et pour tous les volumes spécifiques filtrés testés, 4 cycles de filtration sont réalisés. Ainsi 3 valeurs de résistances de colmatage résiduel et une moyenne (Chapitre 2, § I.5.2., *Équation 10*) sont déterminées (*Figure 54*). Il est à noter que 4 cycles de filtration ne peuvent pas être représentatifs d'une filtration de longues durées comportant un plus grand nombre de cycles. Certains auteurs déterminent les conditions critiques sur un seul ou deux cycles de filtration. Cependant, il se peut que pour les filtrations de plus longues durées les résultats obtenus soient différents de ceux de cette étude et donc que le volume spécifique filtré critique déterminé sur 4 cycles de filtration soit légèrement différent de celui qui aurait été obtenu sur de plus longues durées. Pour se placer dans les mêmes conditions que dans les usines de dessalement, le rétro-lavage entre deux étapes de filtration est effectué pendant 30 secondes à un flux de 250 LMH, soit 2,5 fois supérieur au flux de perméat, et avec de l'eau du perméat. Lors d'un changement de volume spécifique, un rinçage de 30 minutes, à 50 LMH et à l'eau osmosée est réalisé suivant les indications données par le fournisseur de la membrane.

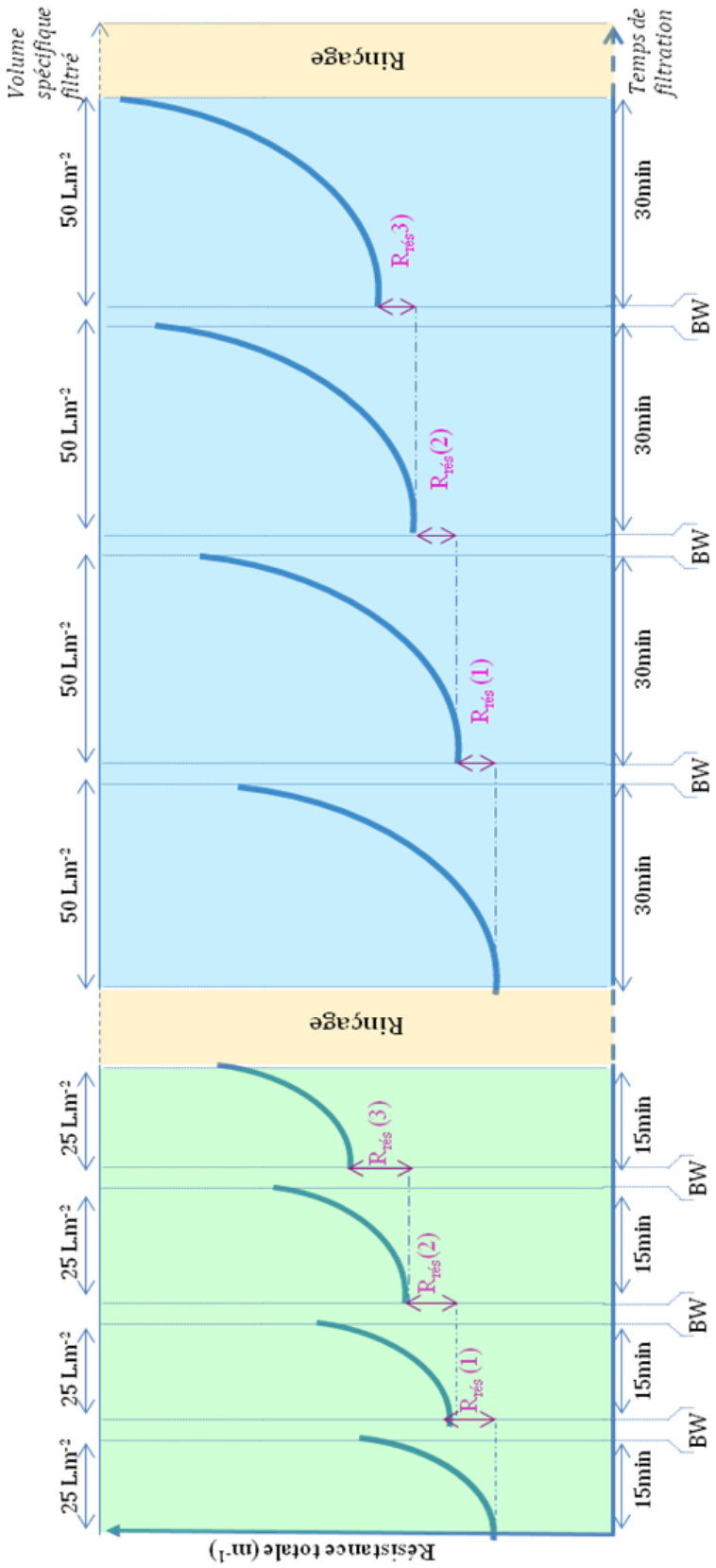



Figure 54 : Détermination des conditions critiques pour un flux de perméat constant de 100 LMH pour les volumes spécifiques filtrés de 25 et 50 $L.m^{-2}$

## I.3. Détermination des conditions critiques pour les différents types d'eaux ultrafiltrées à 100 LMH

### I.3.1. Evolution de la perméabilité relative pour les différents volumes spécifiques filtrés (25, 50, 75, 100 L.m$^{-2}$)

Les évolutions des perméabilités relatives ($L_{p(20°C)}/L_{p0(20°C)}$) au cours des filtrations pour chaque type d'eau traitée et pour chaque volume spécifique testé sont présentées à la *Figure 55*. Les résultats obtenus sont commentés dans le texte par types d'eaux filtrées et non par volume spécifique filtré comme présenté sur les graphiques. Pour des questions de lisibilité des graphiques, il est impossible de représenter pour une même eau, les résultats des 4 volumes spécifiques car les points se superposeraient.

Les résultats concernant l'eau de mer naturelle (Edm N) montrent que la perméabilité relative diminue pour tous les volumes spécifiques filtrés (VSF). A un volume spécifique filtré donné, la vitesse de diminution apparaît constante au cours de chaque cycle. Après chaque rétro-lavage la perméabilité initiale n'est pas retrouvée et la perte de perméabilité initiale, définie comme l'écart relatif entre la perméabilité relative du cycle n et la perméabilité relative du cycle n+1, est d'environ 1,4 ; 4 ; 5,6 et 10 % pour les VFS respectifs de 25, 50, 75 et 100 L.m$^{-2}$. Il y a donc la présence d'un colmatage résiduel pour tous les volumes spécifiques filtrés étudiés. L'efficacité du rétro-lavage n'est pas suffisante pour éliminer toutes les matières colmatantes accumulées sur la membrane.

Pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (Edm R), la perméabilité relative est pratiquement constante pour un volume spécifique filtré de 25 L.m$^{-2}$ (*Figure 55* (a)). En revanche, pour 50, 75 et 100 L.m$^{-2}$ la perméabilité relative chute au cours de chaque cycle de filtration respectivement de 10, 15 et 14 %. Ces valeurs correspondent à l'écart relatif entre la perméabilité relative initiale et la perméabilité relative finale d'un cycle de filtration n. Il y a donc apparition d'un colmatage au cours des cycles de filtration (*Figure 55* (b), (c) et (d)).
Pour les VSF de 25, 50 et 75 L.m$^{-2}$ la perméabilité initiale est retrouvée à chaque début de cycle de filtration ($L_{p(20°C)}/L_{p0(20°C)}$ = 1) soit après chaque rétro-lavage. Sur la base d'une mesure des pressions trans-membranaires, il semblerait que le rétro-lavage effectué soit donc efficace pour enlever les composés colmatants de la membrane. Cependant, pour un VSF de 100 L.m$^{-2}$, la perméabilité de départ n'est pas retrouvée après le rétro-lavage et la perte de la perméabilité est estimée en moyenne à environ 4 % sur les 4 cycles de filtration. Le rétro-lavage n'est donc plus assez efficace d'où l'apparition d'un colmatage résiduel.

Pour un bloom algal reconstitué (Bloom R), la perméabilité relative chute pour les 3 VSF testés. De plus, la perméabilité initiale n'est jamais retrouvée quelque soit le cycle ou le volume spécifique filtré testé. La perte de perméabilité relative initiale entre deux cycles semble constante, 6,5 % ; 6,9 % ; 6,0% pour respectivement un VSF égal à 25, 50 et 75 $L.m^{-2}$.

La filtration d'un volume filtré spécifique de 75 $L.m^{-2}$ entraîne une augmentation de la pression au dessus de 2,5 bar, provoquant l'arrêt de l'unité de filtration (dépassement de la pression maximale autorisée). La filtration à 100 $L.m^{-2}$ n'a pas été réalisée par la suite puisque les conditions critiques sont déjà clairement atteintes à 75$L.m^{-2}$.

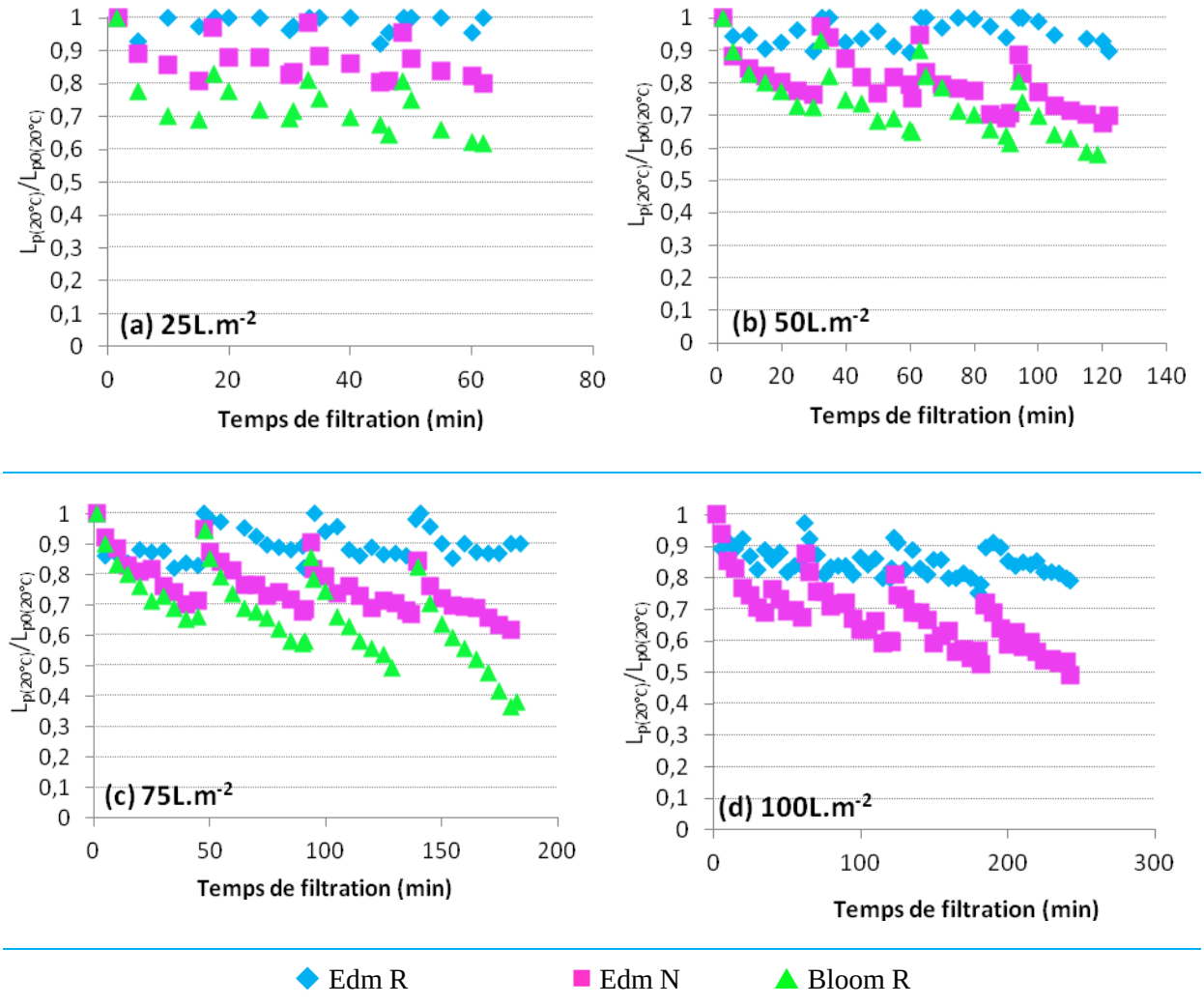



Figure 55: Evolution de la perméabilité relative au cours des filtrations de l'eau de mer reconstituée (EdmR, (◆)), l'eau de mer naturelle (Edm N, (▪)) et le bloom reconstitué (Bloom R, (▲)) à un flux de perméat de 100 LMH pour différents volumes spécifiques filtrés; (a) 25$L.m^{-2}$, (b) 50 $L.m^{-2}$, (c) 75 $L.m^{-2}$, (d) 100 $L.m^{-2}$

La chute de perméabilité liée à l'apparition d'un colmatage dans le cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues est inférieure à celle de l'eau de mer naturelle. Par exemple, la chute de perméabilité pour un VSF de 100 $L.m^{-2}$ est d'en moyenne de 4 %, sur les 4 cycles, pour l'eau de mer reconstituée alors qu'elle est de 10 % pour l'eau de mer naturelle. Le colmatage provoqué par l'eau de

mer reconstituée ne semble donc pas similaire à celui dû à l'eau de mer naturelle. La composition de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues a l'avantage d'être reproductible mais elle ne permet donc pas de parfaitement simuler le comportement de l'eau de mer naturelle.

La diminution de la perméabilité relative lors de la filtration d'un bloom reconstitué est plus sévère que dans le cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues et de l'eau de mer naturelle. La perte de perméabilité entre deux cycles semble constante (6,0 – 6,9 %) comparée à l'eau de mer naturelle où celle-ci augmente (1,4 – 6,0 %).

Les trois eaux testées peuvent être classées de la plus colmatante à la moins colmatante et de celle qui engendre le colmatage résiduel le plus important au moins important de la manière suivante:

Bloom R > Edm N > Edm R.

### I.3.2. Evolution des résistances de colmatage résiduel pour les différents volumes spécifiques filtrés (25, 50, 75, 100 L.m$^{-2}$)

La représentation de l'évolution des moyennes des résistances de colmatage résiduel en fonction du volume spécifique filtré, permet de déterminer les conditions critiques c'est-à-dire le volume spécifique filtré critique à partir duquel un colmatage résiduel est observé (*Figure 56*).

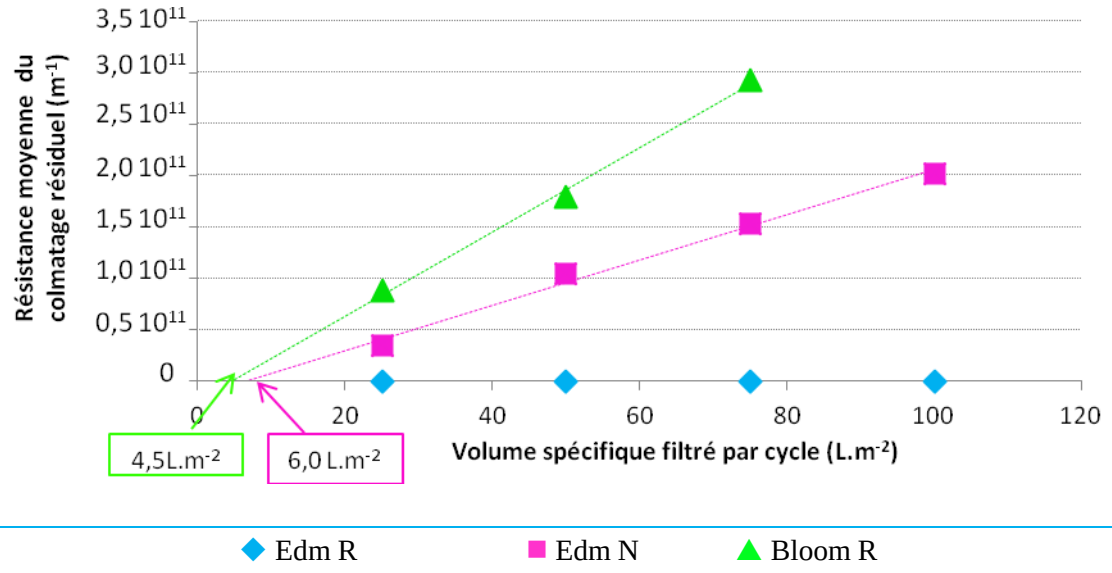



Figure 56 : Evolution de la résistance de colmatage résiduel moyenne en fonction du volume spécifique filtré à un flux de perméat constant de 100 LMH, pour le bloom reconstitué (Bloom R, (▲)), l'eau de mer naturelle (Edm N, (▪)) et l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (EdmR, (◆))

Dans les conditions opératoires testées dans la présente étude, l'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues s'effectue en dessous des conditions critiques (pas d'apparition de colmatage résiduel) contrairement à l'eau de mer naturelle et au bloom algal reconstitué. Pour ces derniers les volumes spécifiques filtrés critiques sont estimés respectivement à 6,0 L.m$^{-2}$ et à 4,5 L.m$^{-2}$. Ces VSF critiques sont proches. Cependant, au-delà de ce VSF critique, la résistance de colmatage

résiduel est plus importante et augmente plus rapidement en fonction du volume spécifique filtré, dans le cas d'un bloom reconstitué que dans le cas de l'eau de mer naturelle. En effet, la pente de la droite (*Figure 56*) correspondant au bloom reconstitué est plus importante que celle de la droite correspondant à l'eau de mer naturelle (respectivement $4.10^9$ m.L$^{-1}$ et $2.10^9$ m.L$^{-1}$).

Enfin, il apparaît que la plupart des usines de dessalement, c'est-à-dire celles qui adoptent les conditions opératoires testées dans cette étude, fonctionnent dans des conditions sur-critiques. Une optimisation des conditions opératoires de fonctionnement des procédés d'ultrafiltration d'eau de mer serait donc opportune et notamment en cas d'apparition d'efflorescences algales.

### I.3.3. Conclusion

Au vu des résultats présentés dans les deux précédents paragraphes, il apparaît que les volumes spécifiques filtrés les plus élevés que l'on puisse rencontrer dans les usines de dessalement (100 L.m$^{-2}$), ne permettent pas une filtration durable d'eau de mer naturelle ou d'une eau de mer reconstituée avec micro-algues puisqu'il y a apparition d'un colmatage résiduel.

Les expériences ont été réalisées sur 4 cycles de filtration. Sur de plus longues durées de filtration la résistance de colmatage résiduel sera évidemment plus élevée. Cependant, pour des filtrations de longues durées, il n'est pas imaginable d'adopter la même méthodologie de détermination des conditions critiques que celle décrite ici, car elle serait trop longue. Cette remarque est d'autant plus vraie si cette détermination s'effectue directement sur le terrain c'est à dire dans les usines de dessalement. Il apparaît donc nécessaire de développer une méthode rapide de détermination des conditions critiques, directement applicable sur le terrain et dont les résultats soient représentatifs de ceux obtenus par des filtrations de longues durées. Cette méthode permettra une optimisation des conditions de fonctionnement des procédés d'ultrafiltration de l'eau de mer.

## I.4. Sélection des conditions opératoires à tester pour les filtrations de 8h

Dans la suite de cette étude, il a été choisi de filtrer de l'eau de mer sur de ″longues durées″ afin d'étudier les performances de l'ultrafiltration et d'évaluer les mécanismes de colmatage. Pour des raisons pratiques, les filtrations se feront donc sur une journée, soit 8 heures effectives. De façon à rester proches des conditions opératoires adoptées dans les usines de dessalement et pour poursuivre l'étude dans les mêmes conditions que celles testées lors de la détermination des conditions critiques, les filtrations se feront à 100 LMH et les rétro-lavages dureront 30 secondes à un flux de 250 LMH. Se fixer un VSF de 75L.m$^{-2}$ ne permettrait pas une filtration sur 8 heures car la pression trans-membranaire dépasserait la pression maximale admissible pour les modules à savoir 3 bar. Le VSF choisi pour la suite des expériences est donc de 50 L.m$^{-2}$. Ce VSF correspond à une durée de

filtration par cycle de 30 minutes. Il permet d'une part de rester dans la gamme des durées de cycles de filtrations rencontrées dans les usines de dessalement (le VSF de 25 $L.m^{-2}$ n'est pratiquement pas utilisé dans les usines de dessalement) et d'autre part de limiter la formation du colmatage résiduel.

A noter que les rétro-lavages seront réalisés avec de l'eau osmosée et non le perméat car ce dernier sera intégralement prélevé pour les analyses. Rétro-laver avec de l'eau osmosée permettra également d'augmenter l'efficacité d'élimination des biopolymères, des acides humiques et des substances de faibles poids moléculaires qui se sont accumulés sur la membrane (Li *et al.*, 2012).

Pour résumer, les ultrafiltrations sur 8 h de l'eau de mer reconstituée et du bloom algal reconstitué seront donc effectuées à un flux de perméat de 100 LMH avec une durée de filtration par cycle de 30 minutes. Les rétro-lavages sont réalisés à l'eau osmosée sur une durée de 30 secondes à un flux égal à 250 LMH.

# II. Etude des performances et des mécanismes de colmatage lors de l'ultrafiltration de longues durées

## II.1. Expérience de filtration avec de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (Edm R)

### II.1.1. Etude des performances hydrauliques

L'évolution de la résistance totale en fonction du temps de filtration est représentée sur la *Figure 57*. La résistance totale comprend la résistance de colmatage et la résistance de la membrane. Les valeurs de la résistance totale sont des valeurs moyennes obtenues sur 4 expériences. Représenter les écarts relatifs pour toutes les valeurs de résistances totales de la figure, rendrait la lecture du graphique illisible. Les valeurs maximales et minimales des écart-types ont été déterminées afin d'établir la zone bleutée qui délimite les variations possibles des valeurs de la résistance totale sur les 4 expériences menées.

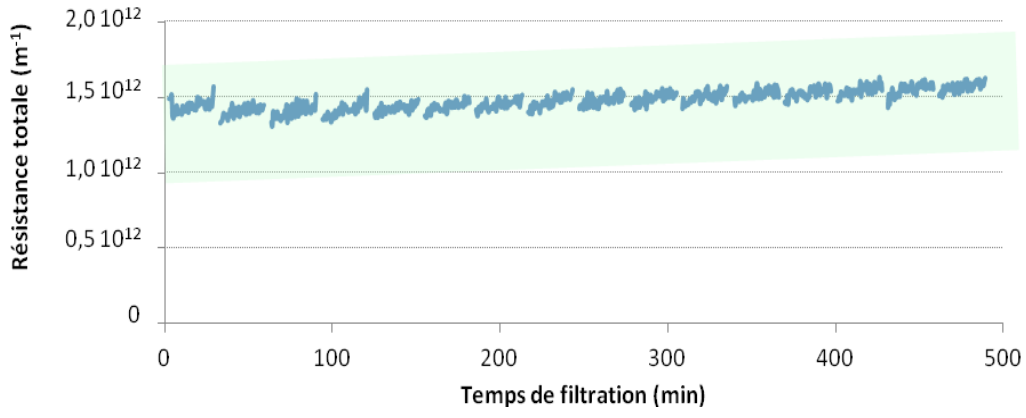
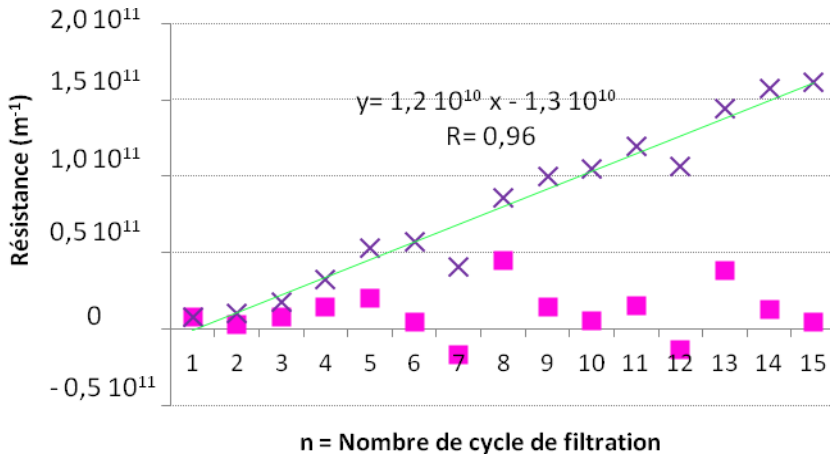


Figure 57 : Evolution de la résistance totale (membrane + colmatage) au cours des cycles de filtration pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (moyenne sur 4 expériences)

La résistance totale est au départ de 1,3 $10^{12}$ $m^{-1}$ et atteint 1,6 $10^{12}$ $m^{-1}$ à la fin du 16$^{ème}$ cycle de filtration. La filtration étant réalisée à flux de perméat constant si la pression trans-membranaire augmente, la perméabilité apparente de la membrane diminue. Un colmatage apparait donc au cours de la filtration. Le colmatage observé se réparti en une fraction réversible (éliminée lors du rétro-lavage à l'eau osmosée) et une autre résiduelle (encore présente après le rétro-lavage à l'eau osmosée).

Sur la *Figure 59* sont représentées les résistances de colmatage total, réversible et résiduel apparues pour chaque cycle de filtration, le rapport entre la résistance de colmatage résiduel et la résistance de colmatage total par cycle de filtration, ainsi que la résistance de colmatage résiduel cumulée sur tous les cycles, définie comme étant la somme des résistances de colmatage résiduel obtenues pour chaque cycle (Chapitre 2, § I.5.2, *Équation 13*).

NB *: Les résistances de colmatage et notamment la résistance de colmatage résiduel peut être négative entre deux cycles de filtration car l'acquisition de données fait que la pression en début de cycle de filtration peut être inférieure à celle du début de cycle précédent. Cependant, ces imperfections dues à l'acquisition des données sont atténuées lorsque l'on représente l'évolution des résistances de colmatage total, réversible et résiduel cumulées (Chapitre 2, § I.5.2, respectivement Équation 11, 12 et 13). Par exemple, pour le cas de la résistance de colmatage résiduel, la Figure 58 montre les fluctuations obtenues expérimentalement pour le calcul de cette résistance (■). Ces fluctuations sont atténuées pour la représentation de la résistance de colmatage résiduel cumulée (×), telle que calculée selon l'Équation 13, du Chapitre 2 (§ I.5.2).*




■ $R_{rés}$ (n) expérimentale × $R_{rés}$ cumulée expérimentale

Figure 58 : Evolution au cours des cycles de filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues de :
- la résistance de colmatage résiduel pour chaque cycle obtenue expérimentalement ($R_{rés}$(n) expérimentale ; ■)

- la résistance de colmatage cumulée sur tous les cycles de filtration obtenue expérimentalement ($R_{rés}$ cumulée expérimentale, ×)

*Pour la suite de l'étude, l'équation de la courbe de tendance de l'évolution de la résistance de colmatage résiduel cumulée est déterminée (Figure 58). Ensuite, à l'aide de cette équation la résistance de colmatage résiduel par cycle de filtration est calculée à l'aide de la relation suivante :*

$$R_{rés}(n) = R_{rés\ cumulé}(n) - R_{rés\ cumulé}(n-1) \qquad \text{Équation 33}$$

*avec n, un entier allant de 1 à 15, qui représente le numéro du cycle de filtration*

*La même méthode est utilisée pour le calcul des résistances de colmatage total ($R_{col}$) et réversible ($R_{rév}$).*

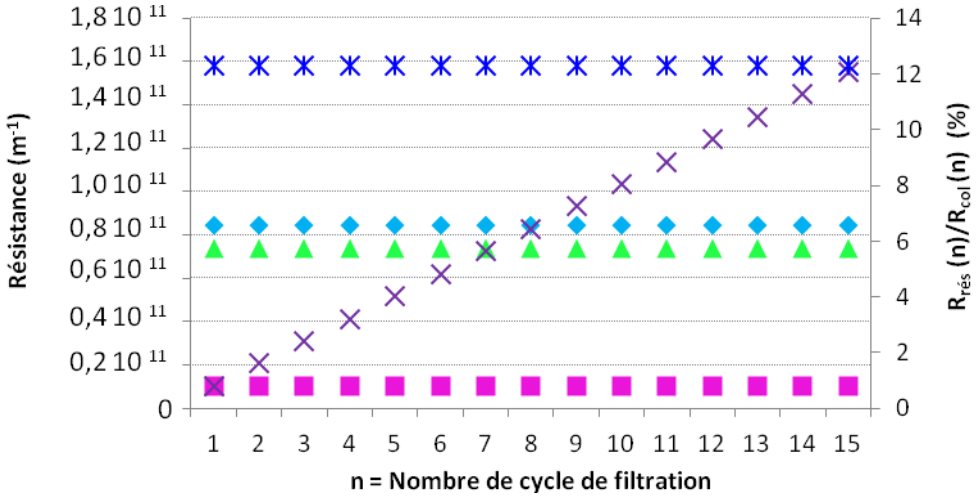



Figure 59 : Evolution au cours des cycles de filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues:
- des résistances de colmatage total ($R_{cot}$ (n) ; ◆), réversible ($R_{rév}$ (n) ; ▲)et résiduel ($R_{rés}$ (n) ; ■)
- du rapport de la résistance de colmatage résiduel sur le colmatage total ($R_{rés}$ (n)/ $R_{col}$ (n) ; ✳)
- de la résistance de colmatage résiduel cumulée ($R_{rés}$ cumulée ; ×)

D'après la *Figure 59*, les valeurs de résistances de colmatage total ($R_{col}$ (n)), réversible ($R_{rév}$ (n)) et résiduel ($R_{rés}$(n)) sont constantes pour tous les cycles de filtration c'est-à-dire respectivement 0,8 $10^{11}$ ; 0,7 $10^{11}$ et 0,1 $10^{11}$ $m^{-1}$. A chaque cycle de filtration la quantité de matière qui s'accumule sur la membrane entraîne les mêmes valeurs des résistances de colmatage total, réversible et résiduel. La résistance de colmatage résiduel cumulée augmente linéairement en fonction des cycles de filtrations, avec une vitesse d'augmentation de 0,1 $10^{11}$ $m^{-1}$.$cycle^{-1}$. L'augmentation de la résistance de colmatage résiduel cumulée au cours de la filtration, traduit l'accumulation de matières colmatantes sur la membrane (formation d'une couche hétérogène). D'après les courbes obtenues, le colmatage qui

apparait au cours des cycles de filtration est majoritairement réversible. Le colmatage résiduel représente 12 % du colmatage total et ce à chaque cycle de filtration.

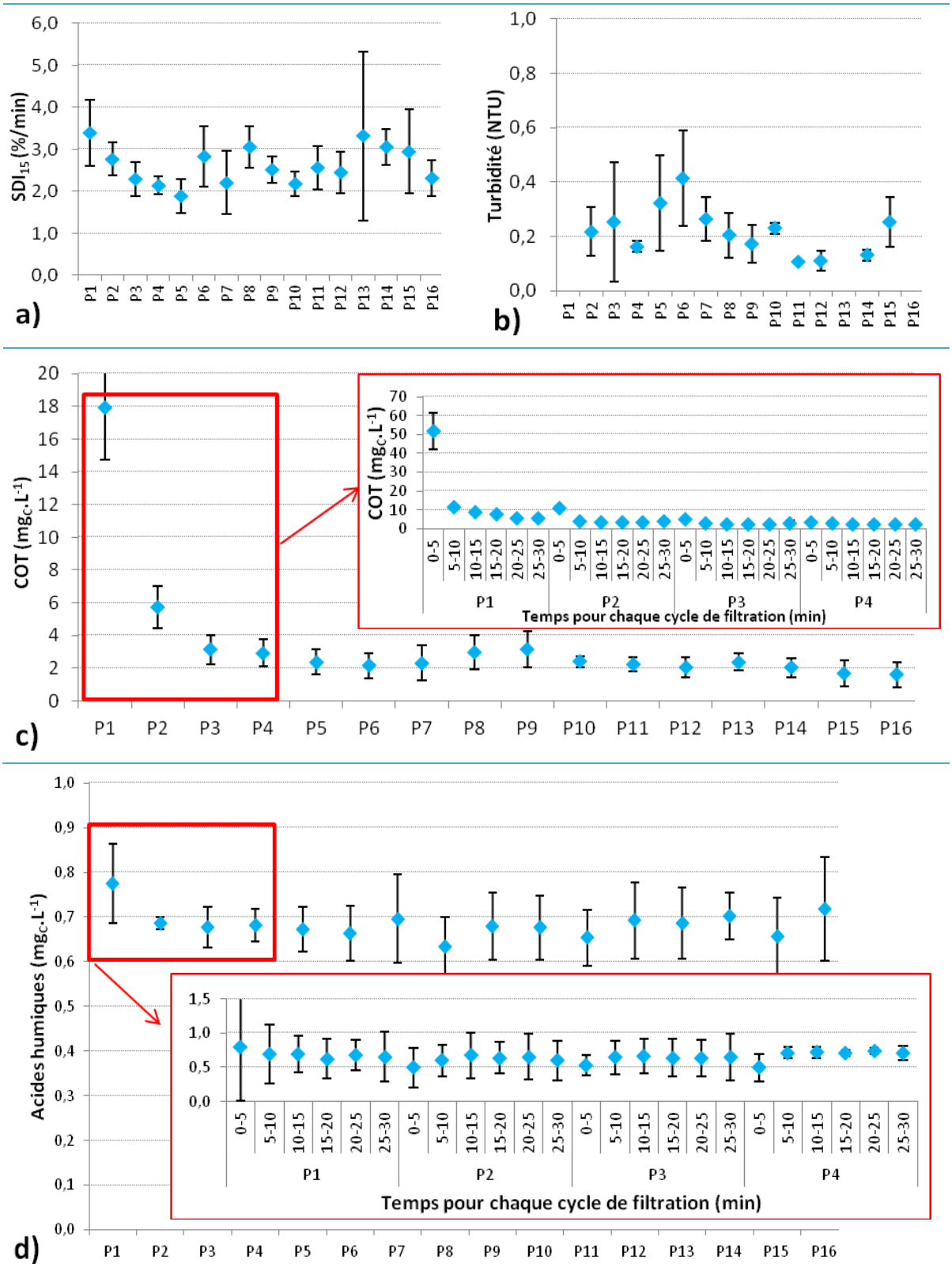



Figure 60 : Composition/valeur des perméats en termes de : a) $SDI_{15}$, b) turbidité, c) COT et d) acides humiques (AH) lors de l'ultrafiltration. Cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (moyenne des résultats réalisés en quadruplat).
Composition/valeur moyenne de l'eau d'alimentation : $SDI_{15(Alim)}$ > 6,6 %/min ; $turbidité_{(Alim)}$ = 3,1 ± 0,5 NTU ; $COT_{(Alim)}$ =1,8 ± 0,4 $mg_C.L^{-1}$ ; $AH_{(Alim)}$= 0,8 ± 0,1 $mg_C.L^{-1}$.

### II.1.2. Etude de la qualité de l'eau produite

Des analyses de $SDI_{15}$, de turbidité, de COT et de teneurs en acides humiques (AH) sont réalisées sur les perméats moyens recueillis durant et toutes les 5 minutes pour les 4 premiers cycles de filtration et durant et toutes les 30 minutes pour les autres cycles. Les résultats sont regroupés à la *Figure 60.*

- Les valeurs de $SDI_{15}$ et de turbidité varient respectivement entre 2,0 et 3,5 %/min et entre 0,2 et 0,4 NTU. Les $SDI_{15}$ obtenus sont pour la plupart inférieurs à 3 %/min, avec une valeur moyenne de 2,6 ± 0,5 %/min alors qu'une valeur supérieure à 6,6 %/min est trouvée pour l'eau de mer reconstituée. La turbidité des perméats est inférieure à 0,4 NTU contre 3,1 ± 0,5 NTU dans l'eau d'alimentation. Le taux d'abattement moyen de la turbidité, calculé sur la totalité des analyses, est supérieur à 93 %. La taille des particules de bentonite et kieselguhr est en moyenne égale à 2 µm (Nguyen *et al.* 2012). Toutes les particules sont donc à priori retenues par la membrane dont le diamètre moyen des pores est de 0,03 µm. La turbidité des perméats est donc ici due uniquement à la présence de colloïdes, formés à base d'acides humiques (AH), d'alginates et de sels qui passent à travers les pores de la membrane.

- Concernant la concentration en COT dans les perméats, elle diminue fortement sur les 3 premiers cycles de filtration pour ensuite se stabiliser autour d'une concentration de 2,3 ± 0,5 $mg_C.L^{-1}$. Exception faites des trois premiers perméats, la concentration en COT dans l'eau d'alimentation (1,8 ± 0,4 $mg_C.L^{-1}$) et les perméats sont du même ordre de grandeur. L'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée permet la rétention de la matière particulaire minérale, kieselguhr et bentonite alors que la majorité de la matière organique, par conséquent la matière colloïdale et dissoute, n'est pas retenue par la membrane. Sur certains perméats, la concentration en COT est légèrement supérieure à celle de l'alimentation. Une partie de la matière organique qui reste sur le matériau membranaire après rétro-lavage, pourrait être relarguée dans les perméats au cours de la filtration.

L'analyse du COT présent dans les perméats, toutes les 5 minutes montre que pour les 4 premiers cycles de filtration, la concentration devient rapidement constante (dès les 5 premières minutes de filtration passées). La forte valeur observée pour les 5 premières minutes du 1$^{er}$ cycle peut être due au relargage de matières organiques (MO) qui seraient restées emprisonnées/collées dans les canalisations de l'installation.

NB : *Avant toute filtration, l'unité est toutefois lavée puis rincée à l'eau osmosée et n'est utilisée pour la filtration d'eau de mer que le lendemain d'un lavage. Au cours de la nuit, une croissance microbienne peut avoir eu lieu dans les conduites ce qui aurait pour conséquence le relargage de cette matière organique lors des premiers instants de la filtration. Ce relargage pourrait être dû au*

*cisaillement créé par le passage du liquide dans les canalisations mais aussi au choc osmotique créé lors du passage d'une eau salée ; l'unité étant conservée avec de l'eau osmosée pendant la nuit. Enfin, si le rinçage de l'installation, après nettoyage des membranes, n'est pas parfaitement réalisé, il peut également subsister des résidus d'acide citrique et de soude dans les canalisations.*

Sur les 5 premières minutes des 4 premiers cycles de filtration, la teneur en COT dans le perméat est légèrement supérieure aux autres prélèvements du même cycle. Lors du rétro-lavage, de la matière organique est éliminée de la membrane et évacuée hors de l'unité de filtration. Pendant la phase de relaxation c'est-à-dire entre la fin du rétro-lavage et le début du nouveau cycle de filtration, l'eau contenue dans la canalisation en amont de la membrane (entre la vanne V4 et la membrane - Chapitre 2 § I.2.2.2.) présente la même teneur en COT que la dernière eau de rétro-lavage récupérée et est donc plus riche en COT que l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. Par exemple, à la fin du premier cycle de filtration, le dernier échantillon d'eau de rétro-lavage récolté, soit entre la 25$^{ème}$ et la 30$^{ème}$ seconde, a une concentration en COT égale à 11,3 ± 8,4 $mg_C.L^{-1}$, alors que l'eau d'alimentation contient 1,84 ± 0,35 $mg_C.L^{-1}$. Au début du cycle de filtration suivant, c'est donc l'eau de type « rétro-lavage » qui est d'abord filtrée puis ensuite l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. La membrane ne retient pratiquement pas le COT, le perméat se trouve donc plus chargé en COT dans les 5 premières minutes de filtration de chaque cycle.

- Les concentrations en acides humiques (AH) dans les perméats sont relativement constantes au cours de la filtration et d'environ 0,68 ± 0,03 $mg_C.L^{-1}$. La concentration moyenne de l'alimentation est de 0,76 ± 0,11 $mg_C.L^{-1}$. La majeure partie des acides humiques passent à travers la membrane d'ultrafiltration puisque seulement 11% des acides humiques sont retenus. Le taux de rétention des acides humiques est faible comparé aux résultats des travaux de Katsoufidou *et al.*, (2010), qui obtiennent un taux de rétention de 60 % au cours de l'ultrafiltration d'un mélange d'acides humiques et d'alginates contenus dans une solution salée de NaCl (20 mM) et d'ions divalents $Ca^{2+}$ (1 mM). Pour rappel, dans la présente étude, les solutions mères salines d'acides humiques et d'alginates ont été pré-filtrées à 0,7 µm dans le but d'obtenir des fractions de matière organique dissoute en alginates et acides humiques constantes et reproductibles pour chaque filtration (Chapitre 3, § II.2.). Une partie des acides humiques et des alginates qui ont formé de gros colloïdes en présence d'ions multivalents a par conséquent déjà été enlevée contrairement aux études réalisées par d'autres auteurs. Les solutions mères d'acides humiques et d'alginates, utilisées pour la reconstitution d'eau de mer sans micro-algues, contiennent donc une fraction de molécules de petites tailles souvent plus importante que pour d'autres études rapportées dans la littérature. Par conséquent, un plus grand nombre de molécules est capable de passer à travers la membrane.

Remarque: *Il serait intéressant de réaliser une distribution de taille, des solutions mères des acides humiques et des alginates, de l'eau de mer reconstituée et des perméats afin d'affiner leur caractérisation et avancer dans la compréhension des mécanismes de colmatage.*

Pour les perméats fractionnés, la concentration en acides humiques des prélèvements des 5 premières minutes des cycles 2, 3 et 4 est légèrement inférieure à celle des autres prélèvements du cycle. De la même façon que pour le COT, en début de cycle, les premières gouttes de liquide à passer à travers la membrane sont plus concentrées en acides humiques que l'eau de mer reconstituée à filtrer. Cependant, l'écart de concentration entre l'eau d'alimentation et le liquide qui reste côté rétentat est moins élevé que pour le COT. Par exemple, la concentration en carbone provenant des acides humiques dans le dernier prélèvement de rétro-lavage pour le cycle 1 est de 0,7 ± 0,1 $mg_C.L^{-1}$ c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle de l'eau d'alimentation (0,8 ± 0,1 $mg_C.L^{-1}$). De plus, après rétro-lavage, le conduit « perméat » est rempli d'eau osmosée exempt d'acides humiques. Au final le perméat moyen recueilli durant les 5 premières minutes d'un cycle de filtration a une concentration en acides humiques légèrement plus faible que celle des autres prélèvements du cycle.

- Le COT est amené par les acides humiques, les alginates et l'eau utilisée pour la reconstitution de l'eau de mer. Cette dernière est de l'eau osmosée mais contient probablement encore un peu de matière organique. Les poussières qui peuvent se déposer sur les parois de la cuve d'alimentation peuvent également se retrouver dans l'eau de mer reconstituée. La teneur en COT dans le perméat décroit rapidement au cours des premiers cycles de filtration puis se stabilise voire décroît légèrement alors que la concentration en acides humiques reste constante. Par conséquent, la teneur en alginates dans les perméats pourrait décroitre légèrement au cours de la filtration. La rétention des alginates, due à leur adsorption sur le matériau membranaire ou parce qu'ils pourraient former un gel, augmenterait donc au cours des séquences de filtration. Les résultats des travaux de Katsoufidou *et al.* (2010) et Jermann *et al.* (2007) montrent que les taux de rétention des alginates, obtenus lors de la filtration d'un mélange composé d'acides humiques, d'alginates et de sels (NaCl à 20 mM et $Ca^{2+}$ à environ 1 mM), sont supérieurs à ceux des acides humiques ; 80-90 % pour Katsoufidou *et al.* (2010) et 70-80 % pour Jermann *et al.* (2007) pour les alginates contre respectivement 60 % et 10 % pour les acides humiques.

NB : *Dans notre étude, étant donné une incertitude de mesure élevée sur les concentrations en carbone amené par les acides humiques et sur le COT, les taux de rétention en alginates qui aurait été calculés à partir de ces données seraient imprécis. Ils n'ont donc pas été déterminés.*

Enfin, dans les usines de dessalement l'ultrafiltration constitue un pré-traitement avant l'osmose inverse. Les résultats obtenus dans la présente étude montrent que l'ultrafiltration permet d'obtenir une eau de meilleure qualité que l'eau d'alimentation surtout en termes de turbidité et de $SDI_{15}$. Les particules minérales sont toutes de taille supérieure au diamètre moyen de pores de la membrane et

sont donc supposés entièrement retenues. La qualité du perméat obtenu est acceptable pour alimenter un 1er étage d'osmose inverse ($SDI_{15}$ < 3 %/min, turbidité < 0,5 NTU). Cependant, la teneur en COT due à la présence de matières organiques dissoutes dans les perméats reste importante ce qui risque d'entraîner un colmatage et la formation d'un biofilm sur les membranes d'osmose inverse, nécessitant des coûts de maintenance importants.

### II.1.3. Evaluation de l'efficacité des rétro-lavages

#### ➢ *Rétro-lavages « globaux »*

L'analyse physico-chimique des eaux issues des rétro-lavages permet de déterminer la quantité évacuée de carbone organique total et des acides humiques (AH). La *Figure 61* présente la moyenne des masses récupérées dans les eaux issues des rétro-lavages ainsi que les écart-types, pour les 4 expériences réalisées avec l'eau de mer reconstituée sans micro-algues.

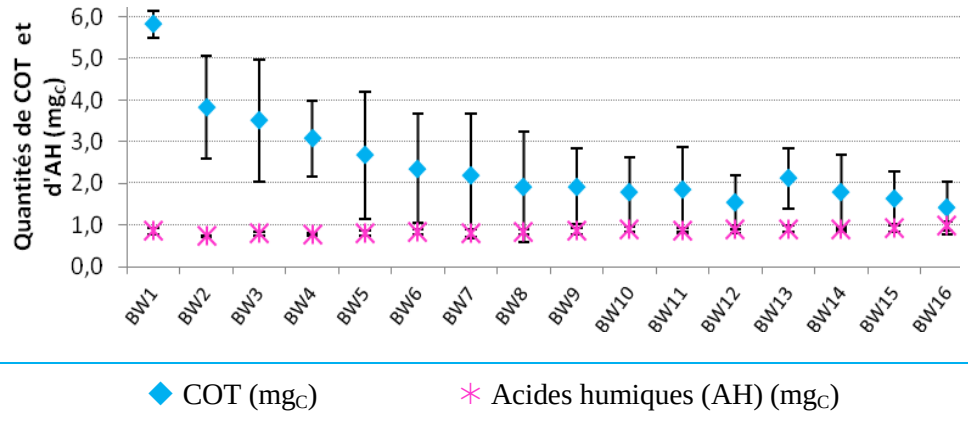



Figure 61 : Quantités de COT et d'acides humiques (AH) contenues dans les eaux issues des rétro-lavages lors de la filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues

- La quantité de COT récupérée dans les eaux de rétro-lavages décroit au fur et à mesure des cycles de rétro-lavages pour se stabiliser à partir du 8ème cycle de filtration entre 1,5 et 2,0 $mg_C$. Il pourrait donc être plus facile d'éliminer la matière organique (MO) déposée/adsorbée/bloquée sur la membrane dans les 1ers instants de la filtration qu'après quelques cycles de filtration. Au début de la filtration, la matière organique se déposerait directement sur la membrane alors qu'ensuite elle se déposerait/adsorberait sur/dans une pré-couche hétérogène, formée des matières colmatantes. Les interactions matière organique-membrane pourraient donc être moins fortes que les interactions matière organique-pré-couche.

*A noter également, que la baisse de récupération de la matière organique dans les eaux issues des rétro-lavages peut-être due à un changement des conditions de rétro-lavage au cours du temps. En effet, afin de maintenir relativement constant le volume d'eau utilisé pour tous les rétro-lavages, il est nécessaire d'augmenter la pression exercée sur le ballon contenant l'eau osmosée (Chapitre 2, § I.2.1, Figure 25) puisque la membrane se trouve de plus en plus colmatée.*

- La quantité d'acides humiques récupérée dans les eaux issues des rétro-lavages semble légèrement augmenter au cours des cycles de filtration. La membrane colmatée pourrait retenir un peu plus d'acides humiques que la membrane vierge même si aucune baisse de concentration en acides humiques dans le perméat n'est observée (*Figure 61*). L'efficacité des rétro-lavages pourraient également être meilleure à mesure des rétro-lavages.

Il a été vu précédemment que la concentration en acides humiques dans le perméat est relativement constante. La quantité d'acides humiques amenée à la membrane est également constante donc la quantité retenue par la membrane l'est également. La quantité d'acides humiques récupérée dans les eaux de rétro-lavages augmente légèrement, donc la quantité d'acides humiques qui reste sur la membrane colmatée diminue.

- La quantité d'alginates récupérée dans les eaux issues des rétro-lavages diminue d'un cycle de rétro-lavages à un autre. En effet, les résultats de la *Figure 61*, montrent qu'au cours des rétro-lavages, la quantité de COT récupérée dans les eaux de rétro-lavages diminue alors que la quantité d'acides humiques n'augmente que légèrement. Par conséquent, la quantité d'alginates récupérée dans les eaux issues des rétro-lavages semble diminuer après plusieurs minutes de fonctionnement de l'installation.

La quantité d'alginates apportée lors de chaque cycle de filtration est constante. D'après la *Figure 60*, la concentration en alginates semble décroitre dans les perméats. Si la quantité des alginates diminue dans les eaux de rétro-lavage, cela implique que la quantité d'alginates déposés sur la membrane augmente. Il a été vu précédemment que la quantité d'acides humiques déposés sur la membrane diminuait au cours de la filtration. La couche hétérogène formée sur la membrane semble donc composé majoritairement d'alginates. Ces résultats sont en accord avec d'autres études ; Jermann *et al.* (2008), Katsoufidou *et al.* (2010) et Resosudarmo *et al.* (2013) qui trouvent un taux de rétention des alginates qui augmentent au cours de la filtration.

### ➢ *Rétro-lavages fractionnés*

Pour 6 cycles de rétro-lavage (n°1, 4, 7, 10, 13 et 16), l'évolution de la quantité de matière récupérée dans les eaux de rétro-lavages en fonction du volume cumulé d'eau de rétro-lavages a été évaluée. Un exemple est donné à la *Figure 62*.

Ainsi, la masse d'acides humiques totale récupérée toutes les 5 secondes de rétro-lavage est successivement additionnée (axe des ordonnées). Le volume d'eau de rétro-lavage obtenu au cours des

5 premières secondes de rétro-lavage est ajouté au volume obtenu entre la 5ème seconde et la 10ème seconde et ainsi de suite (axe des abscisses).

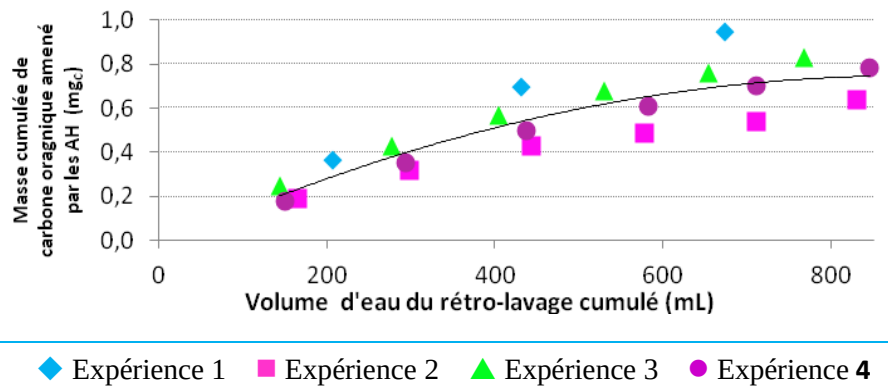



Figure 62 : Exemple de détermination de l'évolution moyenne de la récupération de carbone organique venant des acides humiques (AH) au cours du cycle de rétro-lavage numéro 1 (BW1)

Pour l'expérience réalisée en quadruplat et pour chaque analyse (teneurs en COT et acides humiques et mesure de turbidité) une courbe de tendance est établie pour tous les rétro-lavages fractionnés (BW1, BW4, BW7, BW10, BW13 et BW16) (*Figure 62*). Ces courbes de tendances sont regroupées par paramètre analysé sur la *Figure 63*.

- Les *Figure 63* a) et b), montrent que la quantité totale de COT récupérée lors d'un rétro-lavage (c'est à dire la masse cumulée de COT obtenue après l'obtention d'environ 800 mL d'eau de rétro-lavage) diminue au cours des rétro-lavages. Comme déjà évoqué précédemment, les rétro-lavages enlèvent donc de moins en moins de COT à mesure que les séquences de filtrations s'enchaînent.

De plus un palier semble se dessiner en fin de cycle pour les rétro-lavages fractionnés BW10, BW13, et BW16 contrairement aux rétro-lavages BW1, BW4 et BW7. Pour les derniers rétro-lavages (BW10, BW13, et BW16), la vitesse de récupération du COT semble donc diminuer en fin de cycle de rétro-lavage. Toutefois au bout des 30 secondes de rétro-lavage, de la matière organique est encore récupérée. La durée des rétro-lavages n'est pas suffisante pour permettre d'évacuer de l'installation l'intégralité des matières organiques qui pourraient être évacuées si ceux-ci duraient plus longtemps.

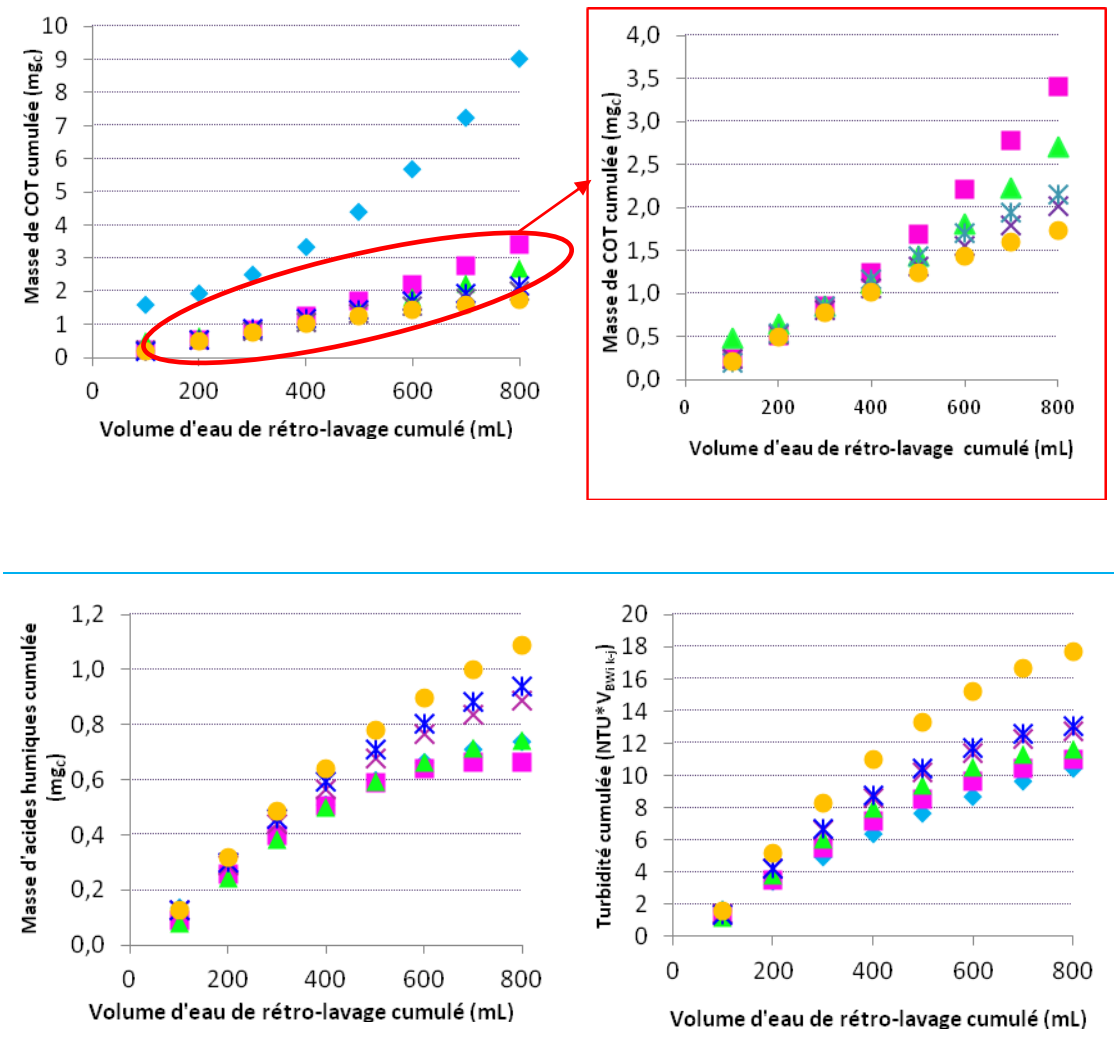

Masse de COT cumulée (mgC)
Volume d'eau de rétro-lavage cumulé (mL)
Masse de COT cumulée (mgC)
Volume d'eau de rétro-lavage cumulé (mL)
Masse d'acides humiques cumulée (mgC)
Volume d'eau de rétro-lavage cumulé (mL)
Turbidité cumulée (NTU*VBWi-kj)
Volume d'eau de rétro-lavage cumulé (mL)
BW1 BW4 BW7 BW10 BW13 BW16

Figure 63 : Analyses des rétro-lavages fractionnés en termes de a) COT cumulé, b) acides humiques (AH) cumulé et c) turbidité cumulée en fonction du volume cumulé du rétro-lavage. Cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues

- Concernant la quantité d'acides humiques présente dans les rétro-lavages, une inflexion de la courbe est obtenue à la fin du rétro-lavage pour les premiers cycles (BW1 ; BW4 ; BW7) et disparaissent pour les rétro-lavages suivants (BW10, BW13 et BW16). Ces résultats semblent montrer que pour les premiers rétro-lavages, les conditions appliquées sont suffisantes pour éliminer la partie réversible du colmatage due aux acides humiques, tandis que pour les derniers rétro-lavages les acides humiques sont toujours récupérés dans les eaux de rétro-lavages alors que ceux-ci se terminent. Les rétro-lavages ne durent alors pas suffisamment longtemps pour récupérer la totalité des acides humiques qui pourraient être évacués de la membrane.

- En revanche les résultats précédents (*Figure 60 & Figure 63)* montrent qu'une quantité plus élevée de COT reste sur la membrane colmatée après les derniers rétro-lavages. Le COT provient des acides humiques et des alginates, la quantité d'alginates qui reste sur la membrane colmatée après les rétro-lavages augmente donc au cours des séquences de filtration. Aussi, les interactions acides humiques-couche hétérogène pourraient être moins fortes que les interactions acides humiques-membranes à l'inverse des interactions alginates-couche hétérogène et alginates-membrane. A mesure que les cycles de filtration se succèdent, la quantité d'alginates qui s'accumulent à la surface de la membrane, augmente et pourrait constituer un gel difficilement évacué par les rétro-lavages.

- La turbidité finale des eaux de rétro-lavage est constante pour les 3 premiers rétro-lavages fractionnés, et augmente au fur et à mesure après le 8$^{ème}$ cycle de filtration. La valeur de la turbidité est majoritairement liée à la concentration en particules/colloïdes en suspension dans les eaux de rétro-lavages. La turbidité est donc probablement due aux particules de bentonite, kieselguhr mais aussi à la présence de colloïdes qui ont pu être formés au cours de la filtration avec les alginates et les acides humiques en présence des ions multivalents. Il semblerait donc que les particules de bentonite et de kieselguhr capturées dans la couche/gel hétérogène à la surface de la membrane en soient plus facilement décrochées à mesure que les rétro-lavages s'enchaînent.

NB : *Dans le cadre de ces travaux, il n'a pas été possible de vérifier la conservation de la matière. En effet, la quantité de matière amenée à la membrane durant le cycle de filtration et récupérée dans le perméat est parfaitement connue. Cependant la quantité de matière récupérée dans les eaux de rétro-lavages provient des dépôts membranaires mais également du liquide passant de l'intérieur vers l'extérieur de la membrane pendant la phase de rétro-lavage. Ce liquide est composé d'eau osmosée et d'un peu de perméat qu'il n'a pas été possible d'évacuer de la tuyauterie (présence de volumes morts) avant le démarrage du cycle de rétro-lavage. Il est donc impossible de connaitre précisément la quantité de matière déposée sur la membrane.*

### II.1.4. Récapitulatif

Du point de vue de la membrane il a été observé lors des essais d'ultrafiltration, au cours des cycles de filtration :

- une apparition d'un colmatage constant à 88 % réversible.
- une accumulation constante des matières colmatantes (de 12% à chaque cycle) (augmentation de la résistance de colmatage résiduel cumulée au cours de la filtration)
- une diminution de l'accumulation des acides humiques sur la membrane
- une augmentation de l'accumulation des alginates sur la membrane
- une diminution de l'accumulation des particules inorganiques (bentonite et kieselguhr)

### II.1.5. Mécanisme de colmatage

Les études décrites dans la littérature sur le colmatage des membranes en milieu salin portent le plus souvent sur la filtration d'une suspension contenant un unique composé modèle. Très peu de travaux portent sur des mélanges composés d'acides humiques et d'alginates (Jermann *et al.* 2007, 2008 ; Katsoufidou *et al.*, 2005, 2010 ; Li et Elimelech, 2004). A notre connaissance, à ce jour, aucune étude ne s'est intéressée aux mécanismes de colmatage qui interviennent lors de la filtration à forte salinité de mélanges modèles constitués de particules inorganiques et de composés organiques.

Dans la présente étude, les espèces présentes dans l'eau de mer, susceptibles de colmater la membrane sont la bentonite, le kieselguhr, les acides humiques et les alginates. Les sels libres, c'est-à-dire non associés à des composés, ne sont pas retenus par la membrane d'ultrafiltration puisqu'ils sont beaucoup plus petits que la taille moyenne des pores. Une mesure de la conductivité de l'eau d'alimentation et des perméats a d'ailleurs montré qu'elles étaient quasi similaires et donc que s'il y a rétention d'ions, elle est faible par rapport à la quantité d'ions présents dans l'eau à filtrer. Cependant la présence de sels et principalement d'ions divalents ($Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$) influencent les mécanismes de colmatages des acides humiques et des alginates (Jermann *et al.* 2007, Katsoufidou et al, 2010, Li et Elimelech, 2004). A des valeurs de pH de 7-8, c'est-à-dire au pH de la suspension d'eau de mer, les alginates et les acides humiques, qui comportent des groupements carboxyliques, sont des molécules chargées négativement. Les ions multivalents peuvent se lier à ces groupements ce qui réduit la charge négative des composés. Les charges négatives de la membrane peuvent également être écrantées lors de la filtration de suspensions salines. La forte concentration en ions pourrait donc favoriser la formation de liaisons entre les composés organiques (alginates-acides humiques ; alginates-alginates, acides humiques-acides humiques) et la diminution des répulsions électrostatiques entre les composés et la membrane favoriserait le colmatage (Li et Elimelech, 2004). Dans un mélange constitué d'alginates et d'acides humiques, en présence d'ions $Ca^{2+}$, les acides humiques peuvent s'adsorber de manière irréversible sur le matériau membranaire. La restriction de la taille des pores qui en découle, d'après Jermann *et al.* (2008), favoriserait la rétention des alginates. Parallèlement, un dépôt, qualifié de gel, essentiellement composé d'alginates s'établirait à la surface de la membrane. Le gel qui s'établi entre les alginates et les ions $Ca^{2+}$ est plus dense qu'en absence d'ions divalents mais reste néanmoins majoritairement réversible (Resosudarmo *et al.*, 2013). La formation du gel réduit le passage des acides humiques qui s'y trouveraient piégés. Les travaux de Katsoufidou *et al.*, 2010 et Jermann *et al.*, 2007 ont été réalisés pour des concentrations faibles en NaCl (20 mM) et en $Ca^{2+}$ (~ 1 mM) comparée à une eau de mer. En forte présence de NaCl (376 mM) et d'ions $Ca^{2+}$ (8 mM) et $Mg^{2+}$ (39 mM), Resosudarmo *et al.* (2013) montrent que les phénomènes de colmatage décrits plus haut sont amplifiés. Cependant, la mise en place de rétro-lavages avec de l'eau osmosée leur a permis de

désorganiser le gel formé. En effet, l'eau osmosée entraîne une dilution des sels présents dans la couche hétérogène déstructurant le gel compact formé par les alginates. Après des cycles de filtrations consécutifs, la couche hétérogène formée par les alginates et les acides humiques est moins compacte et plus facilement éliminable par les rétro-lavages (réversible). Cependant, les études mentionnées ci-dessus ne prennent pas en compte l'influence que pourrait avoir les particules inorganiques dans le mélange. D'après Jermann *et al.* (2008), les particules inorganiques (kaolinite) jouent un rôle dans le colmatage des acides humiques et des alginates. Des structures, composées de particules de kaolinite, d'alginates et d'acides humiques forment un gâteau plus compact que dans le cas des composés seuls. L'influence des ions divalents n'est pas prise en compte dans cette étude alors qu'ils pourraient influencer les mécanismes de colmatage.

Dans le cas de la présente thèse, l'eau de mer filtrée est concentrée en sels NaCl (450 mM) et en ions $Ca^{2+}$ (10 mM) et $Mg^{2+}$ (50 mM). Une couche hétérogène, constituée majoritairement d'alginates, mais contenant également des particules de bentonite, de kieselguhr et aussi des acides humiques, pourrait se former à la surface de la membrane. Au début des cycles de filtrations, la petite quantité d'acides humiques qui colmate/s'adsorbe sur la membrane n'est que très peu éliminée par les rétro-lavages comparativement à la fin (la quantité d'acides humiques dans les eaux de rétro-lavage augmente légèrement au cours des séquences de filtration). Comme démontré par Jermann *et al* (2007), Katsoufidou *et al.* (2010) et Resosudarmo *et al.* (2013) les acides humiques pourraient, au démarrage de la filtration c'est-à-dire lorsque le gâteau/gel de filtration n'est pas encore établi, s'adsorber sur le matériau membranaire et donc ne pas être évacués lors des rétro-lavages. Les acides humiques piégés dans le gâteau/gel de filtration qui se serait formé après plusieurs séquences de filtration seraient eux plus facilement évacués lors des rétro-lavages.

A contrario, les interactions existantes entre les alginates et le matériau membranaire sont supposées plus faibles et dissociables par l'eau osmosée des rétro-lavages que celles existantes entre les alginates et le gâteau/gel. Au début des séquences de filtration, les eaux issues des rétro-lavages sont d'ailleurs majoritairement composées d'alginates. Les alginates présents dans la couche hétérogène formée à la surface de la membrane participeraient donc majoritairement au colmatage réversible en début de filtration. En revanche, à la fin des séquences de filtration, les eaux de rétro-lavage sont majoritairement composées d'acides humiques. Les alginates sont alors très peu évacués de la surface de la membrane et participent donc au colmatage résiduel.

De plus, d'après les résultats sur la turbidité, pour les rétro-lavages fractionnés, il est montré que toutes les particules inorganiques ne sont pas éliminées dès les premiers rétro-lavages et donc que les particules inorganiques participent au colmatage de la membrane et à la formation de la couche hétérogène. D'après Jermann *et al.* (2008) le gâteau formé en présence de kaolinite seul est presque totalement réversible. Le gâteau formé dans le cas d'une filtration de kaolinite en présence d'acides

humiques est beaucoup plus irréversible que celui de la kaolinite seul ou même que lors d'un mélange kaolinite/alginates. Des acides humiques s'adsorbent sur la kaolinite et une partie de la kaolinite est accumulée sur la membrane de manière résiduelle à cause des interactions membrane-AH-kaolinite. De même que pour la kaolinite, les acides humiques sont supposés s'adsorbés sur la bentonite et le kieselguhr. Le fait que certaines particules de bentonite et de kieselguhr restent sur la membrane après rétro-lavages est par conséquent dû aux interactions membrane-AH-bentonite/kieselguhr. Il serait donc possible qu'en présence d'ions divalents les phénomènes tels que l'adsorption des acides humiques sur les particules inorganiques et la participation des particules inorganiques au colmatage résiduel sur la membrane puissent être présents. Cependant, les résultats ne permettent pas de dire si ces phénomènes mis en jeu sont amplifiés ou non en présence d'ions divalents.

Les résultats semblent montrer que des interactions interviennent entre les alginates, les acides humiques, les ions multivalents et la membrane. Le dépôt, formé par les trois composés et les particules de bentonite et kieselguhr, reste très perméable et poreux puisque le taux de rétention des acides humiques reste relativement constant au cours de la filtration. Sa formation n'entraîne pas de forte augmentation de la pression trans-membranaire contrairement à certaines travaux (Resosudarmo *et al.*, 2013). L'utilisation d'eau osmosée pour réaliser les rétro-lavages pourrait permettre de retarder l'apparition d'un colmatage sévère. En effet, même si le phénomène n'a pu être mis en évidence ici, l'utilisation d'eau osmosée, à la place du perméat salé, peut induire une baisse de la concentration en $Ca^{2+}$ dans la couche hétérogène lors des rétro-lavages, et ainsi déstructurer la couche hétérogène qui deviendrait plus perméable et poreuse qu'à la fin d'un cycle de filtration (Resosudarmo *et al.*, 2013).
Le dépôt pourrait se structurer différemment suivant la concentration en particules inorganiques dans le mélange à filtrer. Si la concentration est faible les particules inorganiques peuvent être dispersées (non côte à côte) dans la couche hétérogène formée. Si la concentration est élevée les matières inorganiques peuvent former un gâteau poreux à la surface de la membrane dans lequel les alginates et les acides humiques s'accumuleraient, formant petit à petit un gel plus compact que les matières inorganiques seules. C'est cette hypothèse qui est privilégiée par Jermann *et al.* (2008). Cependant, si les quantités de matières particulaires inorganiques apportées par cycle de filtration dans l'étude de Jermann *et al.* (2008) et la présente thèse sont proches (respectivement 100 mg et 140 mg) les surfaces membranaires diffèrent (0.0042 m² et 0,28 m²). Sur une surface membranaire 67 fois plus grande, et pour une même concentration, les particules inorganiques seraient plus dispersées sur la membrane. De plus, d'après les rétro-lavages fractionnés il est supposé que les particules inorganiques soient plus piégées et dispersées dans la couche hétérogène qu'elles ne participeraient majoritairement à sa constitution. La présence sporadique des particules inorganiques sur la membrane peut localement éviter la formation de la structure « egg-box » (Katsoufidou *et al.*, 2007) et ainsi former une couche hétérogène plus poreuse.

NB : *Les mécanismes de colmatage proposés dans cette thèse ont été établis sur la base des résultats des analyses physico-chimiques des perméats et des rétro-lavages. Ces résultats tendent à montrer que la quantité et le type de composés participant au colmatage résiduel et réversible change d'un cycle de filtration à un autre. Or d'après les valeurs des résistances de colmatage obtenues, le colmatage réversible et le colmatage résiduel est identique pour chaque cycle de filtration. Il semble donc que les valeurs de résistances de colmatage ne soient pas directement liées aux quantités de matières retenues sur la membrane, la structuration du dépôt influence également l'intensité et le type de colmatage (réversible ou résiduel).*

## II.2. Expérience de filtration avec de l'eau de mer reconstituée enrichie en une culture d'*H.triquetra* à 15 000 ± 2 000 cellules/mL

### II.2.1. Etude des performances hydrauliques

L'objectif de cette partie est d'étudier les performances de l'ultrafiltration en cas de bloom algal dans l'eau de mer. Trois suspensions algales, se voulant initialement identiques, ont été préparées pour constituer l'alimentation de la filtration. Les résultats du *Tableau 33* montrent que l'obtention de trois suspensions algales identiques est impossible dès lors que la culture micro-algale mère n'est pas prélevée le même jour. Ces différences de composition sont dues à la variabilité de la qualité de la culture des micro-algues en fonction de son âge, de son stress, etc. Les concentrations en micro-algues sont égales en moyenne à 14 283 cellules.mL$^{-1}$ mais les compositions en termes de COT, de turbidité et de substances humiques sont variables.

Tableau 33 : Caractéristiques des 3 blooms reconstitués

| Bloom reconstitué | Bloom R① | Bloom R② | Bloom R③ |
|---|---|---|---|
| Turbidité (NTU) | 5,86 ± 0,22 | 8,42 ± 0,17 | 9,2 ± 0,1 |
| $UV_{254nm}$ * | 0,09 ± 0,01 | 0,12 ± 0,01 | 0,11 ± 0,01 |
| COT (mg.L$^{-1}$) | 2,18 ± 0,14 | 3,76 ± 0,09 | 7,57 ± 0,82 |
| *H.triquetra* (cellules.mL$^{-1}$) | 12 221 ± 34 | 16 132 ± 130 | 14 498 ± 128 |
| $SDI_{15}$ (%/min) | >6,6 | >6,6 | >6,6 |

*: Pour rappel, les concentrations en acides humiques des blooms reconstitués n'ont pu être déterminées à partir des mesures de l'$UV_{254nm}$ car d'autres composés que les acides humiques ajoutés (qui présentent des fonctions aromatiques), amenés par la culture algale, absorbent à cette longueur d'onde (Chapitre 3, §.III.4.). Dans la suite de l'étude, les figures et les tableaux présenteront les valeurs de l'$UV_{254nm}$ et non plus les concentrations en acides humiques. Les absorbances ne seront plus associés aux acides humiques mais aux substances humiques.

La *Figure 64* montre l'évolution de la résistance totale (résistance de la membrane + résistance de colmatage) pour les 3 blooms reconstitués et pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues en guise de comparaison. Quelle que soit la composition des suspensions algales, les 16 cycles de filtration (soit 8 h de filtration) n'ont pu être réalisés. En effet, la filtration a dû être arrêtée car la

pression atteignait la pression maximale admissible en amont de la membrane. Les 3 blooms reconstitués entraînent clairement un colmatage de la membrane beaucoup plus important que l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. La culture de micro-algues (micro-algues + milieu de culture) est la seule suspension ajoutée à l'eau de mer reconstituée. Par conséquent, les micro-algues et les composés présents dans le milieu de culture (débris cellulaires, exopolymères excrétés par les micro-algues) sont responsables de l'augmentation sévère du colmatage de la membrane (Rickman *et al.*, 2012).

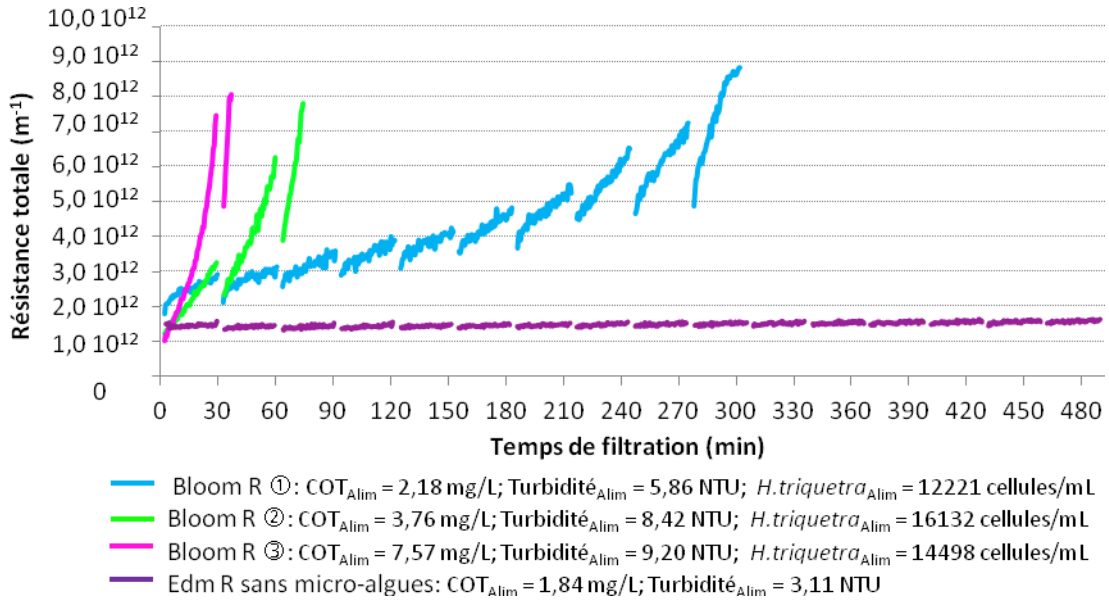

Résistance totale (m-1)
10,0 10¹²
9,0 10¹²
8,0 10¹²
7,0 10¹²
6,0 10¹²
5,0 10¹²
4,0 10¹²
3,0 10¹²
2,0 10¹²
1,0 10¹²
0
0 30 60 90 120 150 180 210 240 270 300 330 360 390 420 450 480
Temps de filtration (min)
Bloom R ①: COTAlim = 2,18 mg/L; TurbiditéAlim = 5,86 NTU; H.triquetraAlim = 12221 cellules/mL
Bloom R ②: COTAlim = 3,76 mg/L; TurbiditéAlim = 8,42 NTU; H.triquetraAlim = 16132 cellules/mL
Bloom R ③: COTAlim = 7,57 mg/L; TurbiditéAlim = 9,20 NTU; H.triquetraAlim = 14498 cellules/mL
Edm R sans micro-algues: COTAlim = 1,84 mg/L; TurbiditéAlim = 3,11 NTU

Figure 64 : Evolution de la résistance totale (membrane + colmatage) au cours de la filtration. Cas des trois blooms reconstitués ainsi que l'eau de mer reconstituée sans micro-algues

Les micro-algues (*H.triquetra*) ont une taille moyenne de 16 µm, ce qui est largement supérieure à la taille moyenne des pores de la membrane (0,03 µm). Les micro-algues sont donc en principe, totalement retenues par la membrane par blocage complet de pores de la membrane et formation d'un gâteau (Kwon *et al.*, 2005). Cependant, les micro-algues ne sont pas seules responsables de l'augmentation de l'intensité du colmatage de la membrane. En effet, la concentration en micro-algues pour le bloom R ③ est inférieure à la concentration en micro-algues pour le bloom R ② et pourtant le colmatage est plus important lors de la filtration de cette suspension. Plus les valeurs de la concentration en COT et de la turbidité sont grandes plus l'intensité du colmatage est importante. La turbidité supplémentaire obtenue dans les blooms reconstitués est due aux micro-algues et aux colloïdes de haut poids moléculaires apportés par le milieu de culture. Le COT supplémentaire est dû aux matières organiques particulaires (micro-algues), colloïdales et dissoutes présentes dans le milieu de culture. Les matières organiques colloïdales et dissoutes provenant des exopolymères sécrétés (EPS) par les micro-algues semblent jouer un rôle important dans le colmatage des membranes d'ultra-

et microfiltration (Qu *et al.* 2012 a) et b) ; Castaing *et al.*, 2010). La quantité de matières organiques colloïdales et dissoutes et de débris cellulaires varie suivant l'état de la culture (phase de croissance, déclin ou stress). Plus les micro-algues seront en phase de déclin ou soumises à un stress plus il y aura d'expolymères excrétés ce qui amplifiera le colmatage des membranes (Merle *et al.*, 2013).

NB : *Pour de futures recherches, il serait donc intéressant d'étudier, l'impact de l'état de la culture de micro-algues sur le colmatage de la membrane.*

Il est intéressant de noter qu'à partir d'un certain nombre de cycle de filtration, la pente de la courbe donnant l'évolution de la pression trans-membranaire en fonction du temps, c'est-à-dire la vitesse de colmatage, augmente. Pour le bloom R ① cette augmentation n'est atteinte qu'à partir du 8$^{ème}$ cycle de filtration, contrairement aux deux autres blooms où ces conditions sont atteintes dès le début de la filtration. Ainsi dans le cas du bloom R ① la vitesse de colmatage passe de 2,4 $10^{10}$ à 16 $10^{10}$ $m^{-1}.min^{-1}$. Ce changement n'a jamais été observé dans le cas de filtrations d'alginates et/ou d'acides humiques à la fois dans notre étude mais aussi dans d'autres travaux (Jermann *et al.*, 2007 et 2008 ; Katsoufidou *et al.*, 2010 ; Resosudarmo *et al.*, 2013). Cependant, dans le cadre d'études sur le colmatage de membranes, un changement des vitesses de colmatage a été rencontré au cours de l'ultrafiltration (Qu *et al.*, 2012 a)) et de la microfiltration (Babel *et al.*, 2010) de suspensions algales. L'augmentation de la vitesse de colmatage a été attribuée à la compressibilité du gâteau formé. Lors de la filtration d'une suspension algale, les exopolymères peuvent créer des interactions, liaisons entre les cellules algales, formant un gâteau compressible. Au-delà d'une certaine pression trans-membranaire, le gâteau se compresse, provoquant une diminution de la taille de ses pores qui à son tour provoque une augmentation de pression et accentue la compression du gâteau. D'après les allures des courbes des résistances totales obtenues *Figure 64*, si l'hypothèse de la compression du gâteau est vérifiée, cela implique que la pression à partir de laquelle la gâteau se compresse varie pour les différents blooms algaux reconstitués et dépend donc d'un ou plusieurs paramètres de structure et/ou de composition du gâteau qu'il serait intéressant de déterminer plus précisément.

Les résistances de colmatage total, réversible et résiduel, le rapport entre la résistance de colmatage résiduel et total pour chaque cycle de filtration ainsi que la résistance de colmatage résiduel cumulée tout au long des cycles de filtration du bloomR ① sont représentés à la *Figure 65*.

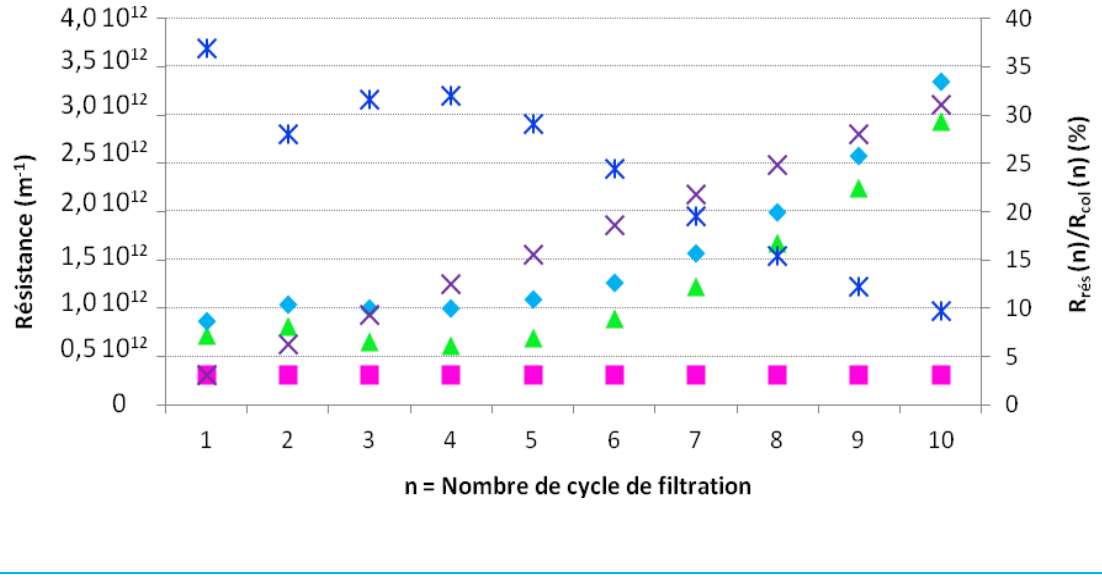



Figure 65 : Evolution pour chaque cycle d'ultrafiltration du bloom R ①
-des résistances de colmatage total ($R_{col}$ (n) ; ◆), réversible ($R_{rév}$ (n) ; ▲)et résiduel ($R_{rés}$ (n) ; ■)
-du rapport de la résistance de colmatage résiduel sur le colmatage total ($R_{rés}$ (n)/$R_{col}$ (n) ; ✳)
-de la résistance de colmatage résiduel cumulée ($R_{rés}$ cumulée ; ×)

La résistance de colmatage résiduel par cycle est constante ce qui implique que le colmatage résiduel cumulée croit linéairement au cours des cycles de filtration. Le même résultat est obtenu pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. Cependant la vitesse d'augmentation de la résistance de colmatage résiduel cumulée au cours des cycles de filtration est nettement supérieure dans le cas du bloom R ① ; $10^{10}$ $m^{-1}.cycle^{-1}$ pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues contre 3 $10^{11}$ $m^{-1}.cycle^{-1}$ pour le bloom R ①. La formation d'un colmatage résiduel au cours des cycles de filtration est donc beaucoup plus importante dans le cas du bloom R ① que dans le cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues.

De plus, les évolutions des résistances de colmatage total et réversible pour chaque cycle sont différentes par rapport à celles de l'eau de mer reconstituée. En effet, pour les 5 premiers cycles de filtration, les résistances de colmatage total et réversible sont relativement constantes à chaque cycle de filtration, puis elles augmentent linéairement (voire de façon exponentielle), à des vitesses respectives de 48 $10^{10}$ et 51 $10^{10}$ $m^{-1}.cycle^{-1}$.

NB : *A noter qu'il est logique que les deux valeurs de vitesses trouvées soient très proches. En effet, la résistance totale est définie comme étant la somme de la résistance de colmatage réversible et résiduel. Si la résistance de colmatage résiduel est constante et que la résistance de colmatage réversible est constante puis augmente, il est normal que la résistance de colmatage total se comporte de la même façon que la résistance de colmatage réversible.*

L'augmentation des résistances de colmatage total et réversible peut traduire une modification de la structure du gâteau de filtration qui se compresserait. La représentation des résistances de colmatage permettrait donc de déterminer plus précisément le début de la compression du gâteau. En effet, sur la *Figure 64*, le changement de la vitesse de l'augmentation de la résistance totale au cours de temps, n'est vraiment mis en évidence qu'à partir du 8ème cycle de filtration, alors que dans le cas de la *Figure 65*, l'évolution de la résistance de colmatage par cycle montre un changement de vitesse d'augmentation radical à partir du 5ème cycle de filtration. La couche hétérogène commencerait à se compresser dès le 5ème cycle de filtration et non pas dès le 8ème cycle comme pourrait le laisser penser l'évolution de la résistance totale sur la *Figure 64*.

Concernant le rapport des résistances de colmatage résiduel et total, il diminue contrairement au cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues où il était constant d'un cycle de filtration à l'autre. Au démarrage de la filtration le colmatage résiduel représente 40 % du colmatage total alors que pour le cycle n°10 il n'en représente plus que 10 %. La part prise par le colmatage résiduel dans le colmatage total semble diminuer linéairement à partir du 5ème cycle. Le colmatage qui apparait lors du bloom R ① est donc majoritairement réversible. La compression du gâteau, si elle a lieu, n'entraîne donc pas d'augmentation de l'intensité du colmatage résiduel puisque la résistance associée reste constante. L'augmentation de l'intensité du colmatage engendrée par le phénomène de compression serait donc uniquement réversible.
A noter que contrairement à Babel *et al.* (2010), l'augmentation soudaine de la résistance de colmatage total et réversible pourrait être due à une densification du gâteau associé et non à sa compression ; les deux phénomènes pouvant également intervenir en même temps.

Dans le cas du bloom R ②, le ratio entre la résistance de colmatage résiduel et total par cycle est de 54 % pour le 1er cycle et diminue à 40 % pour le 2nd cycle. Dans le cas du bloom R ③, 60 % du colmatage total est résiduel pour le 1er et unique cycle de filtration. Plus la teneur en COT dans l'eau à filtrer est importante plus la fraction du colmatage résiduel semble importante dans les premiers cycles de filtration.

### II.2.2. Etude de la qualité de l'eau produite

Les concentrations en COT, l'absorbance à 254 nm ainsi que les valeurs de $SDI_{15}$ et de turbidité des perméats issus de tous les blooms filtrés sont regroupés à la *Figure 66*. Les valeurs de tous ces paramètres pour la filtration des blooms R ② et ③ sont présentées à titre indicatif. En effet, le peu de cycles réalisés pour ces filtrations rend les interprétations difficiles. Seuls les résultats du bloom R ① seront détaillés et discutés dans ce sous-chapitre.

- Les valeurs du $SDI_{15}$ fluctuent au cours de la filtration et sont supérieures à 3 %/min, ce qui impliquera à termes un colmatage assez sévère pour les modules d'osmose inverse. L'ajout de micro-algues dans l'eau de mer de référence (sans micro-algues) se traduit par une détérioration de la qualité des perméats d'ultrafiltration. L'ultrafiltration à 0,03 µm permet de niveler les variations de composition de l'eau à filtrer que dans une certaine mesure.

- Cependant, les valeurs de turbidité des perméats sont très faibles quelle que soit la suspension filtrée et tombent donc dans la gamme d'imprécision la plus élevée de l'appareil de mesure. Les turbdités des différents perméats pourraient donc être considérés similaires. Toutefois il semblerait que la turbidité obtenue dans les perméats varie suivant la qualité de l'eau d'alimentation à filtrer. Plus la turbidité de l'alimentation est grande, plus elle l'est dans le perméat. La turbidité obtenue est inférieure à 0,2 NTU dans tous les perméats du bloom R ①. La turbidité dans les perméats issus de la filtration du Bloom R ① est du même ordre de grandeur que lors de la filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (*Figure 60* b)). Les micro-algues et les particules minérales (bentonite et kieselguhr) sont entièrement retenues par la membrane. Cependant le COT, les substances humiques sont très peu retenus par la membrane.

- Les résultats montrent une diminution de la concentration en COT au cours de la filtration. A partir du $8^{ème}$ cycle (bloom R ①), la concentration dans le perméat est même inférieure à la concentration obtenue dans le cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. Le gâteau formé lors de la filtration du bloom R ① pourrait donc être plus compact et retenir davantage de matière organique. En effet, Kwon *et al.* (2005) montre que la filtration d'une suspension de cyanobactéries (*Microcystis aeruginosa*) peut entraîner la formation d'une couche sur la membrane qui favorise la rétention de matières organiques naturelles ; environ 20 % de la matière organique naturelle est retenue en présence de *Microcystis aeruginosa* contre environ 6 % sans la cyanobactérie.

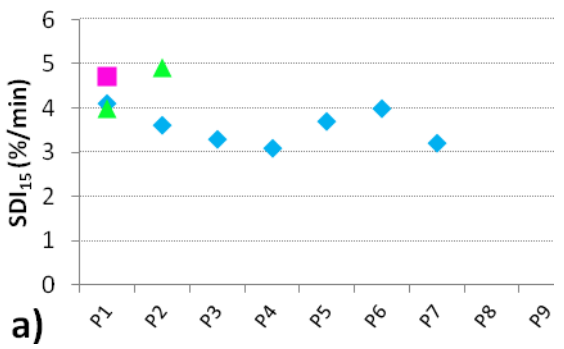
- Les valeurs d'absorbance à 254 nm sont liées à la concentration en composés aromatiques et donc essentiellement aux substances humiques présentes dans les blooms reconstitués. La concentration des perméats en substances humiques est relativement constante au cours de la filtration et du même ordre de grandeur que l'alimentation pour le bloom R ① et est inférieure pour les blooms R ② et ③. La quasi-totalité des molécules présentes dans l'alimentation et qui absorbent à 254nm est présente dans le perméat pour le bloom R① (93 ± 6 %). En revanche, 55 % (± 6 %) et 62 % des molécules qui adsorbent dans l'$UV_{254nm}$ passent à travers la membrane pour respectivement les blooms R ②et R③.

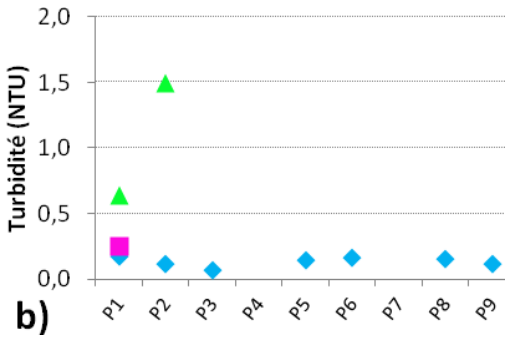
- Pour les blooms reconstitués, le COT est dû principalement à la présence des substances humiques (acides humiques + substances humiques provenant du milieu de culture d'*H.triquetra*) et des polysaccharides (Alginates + polysaccharides issus du milieu de culture d'*H.triquetra*). Néanmoins des protéines sont aussi présentes dans les micro-algues et les exopolymères (Qu *et al.*, 2012 c)). La diminution de la teneur en COT d'un perméat à l'autre alors que la concentration en substances humiques est constante ($UV_{254nm}$ constant) impliquerait que la concentration en polysaccharides et protéines diminuerait d'un perméat à l'autre. Les polysaccharides, supposés majoritaires par rapport aux protéines (Qu *et al*., 2012 c)), seraient donc plus retenus par la membrane que les substances humiques même si la rétention reste tout de même faible (pratiquement tout le COT passe à travers la membrane).

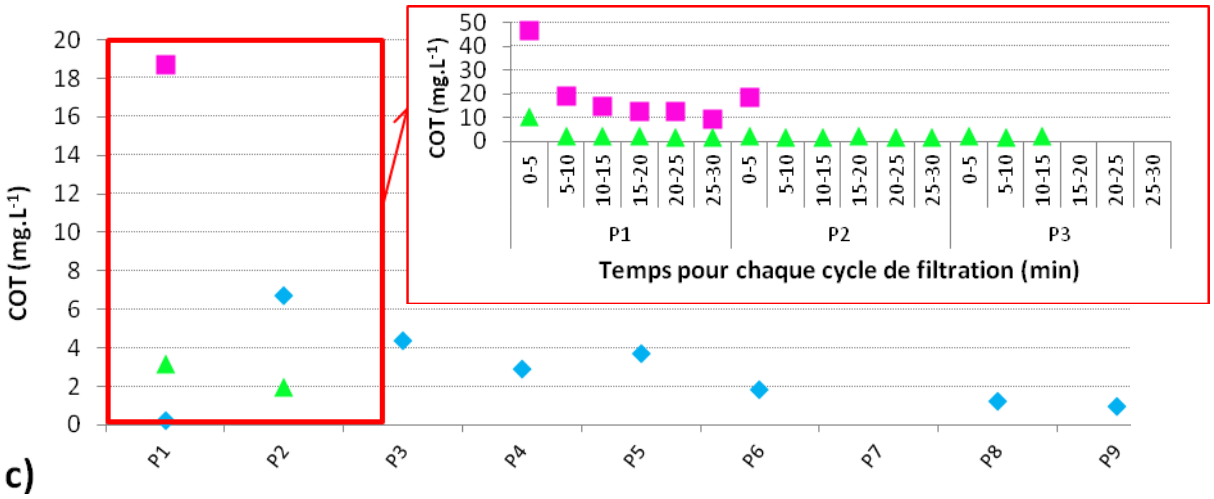
Les valeurs moyennes des paramètres (COT, $UV_{254nm}$, $SDI_{15}$ et turbidité) obtenus dans les perméats de la filtration du bloom R ① et de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues figurent dans le *Tableau 34*. La qualité de l'eau produite lors de l'ultrafiltration (0,03 µm) du bloom R ① est moins bonne, surtout en termes de COT, et plus colmatante ($SDI_{15}$ plus élevé) que celle obtenue lors de la filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. Une augmentation du colmatage des membranes d'osmose inverse est donc à prévoir lors de l'apparition d'efflorescences algales dans l'eau de mer.

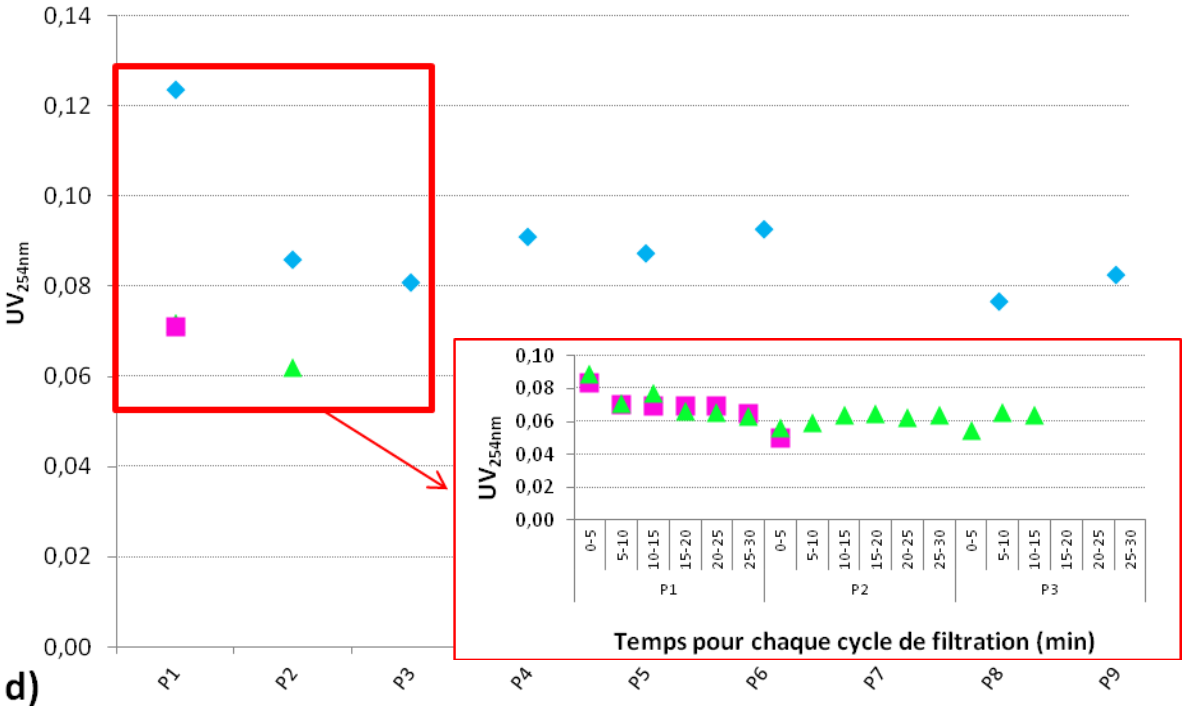
Tableau 34 : Caractéristiques moyennes des perméats de filtration du bloom R ① et de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (Edm R)

| | Bloom R ① | Edm R |
|---|---|---|
| Turbidité | 0,12± 0,03 | 0,22± 0,09 |
| $SDI_{15}$ (%/min) | 3,5± 0,3 | 2,5± 0,5 |
| $UV_{254nm}$ | 0,08± 0,01 | 0,06± 0,01 |
| COT ($mg.L^{-1}$) | 3,10± 2,03 | 2,33± 0,47 |
| *H.triquetra* ($cellules.mL^{-1}$) | ~ 0 | |




◆ Bloom R ① ▲ Bloom R ② ■ Bloom R ③

Figure 66 : Composition/Valeurs des perméats en termes de : a) $SDI_{15}$, b) Turbidité, c) COT et d) $UV_{254nm}$ lors de l'ultrafiltration des blooms algaux reconstitués

### II.2.3. Evolution de l'efficacité des rétro-lavages

#### ➢ *Rétro-lavages « globaux »*

La *Figure 67* présente la masse de COT récupérée dans les eaux issues des rétro-lavages ainsi que leurs absorbances en $UV_{254nm}$.

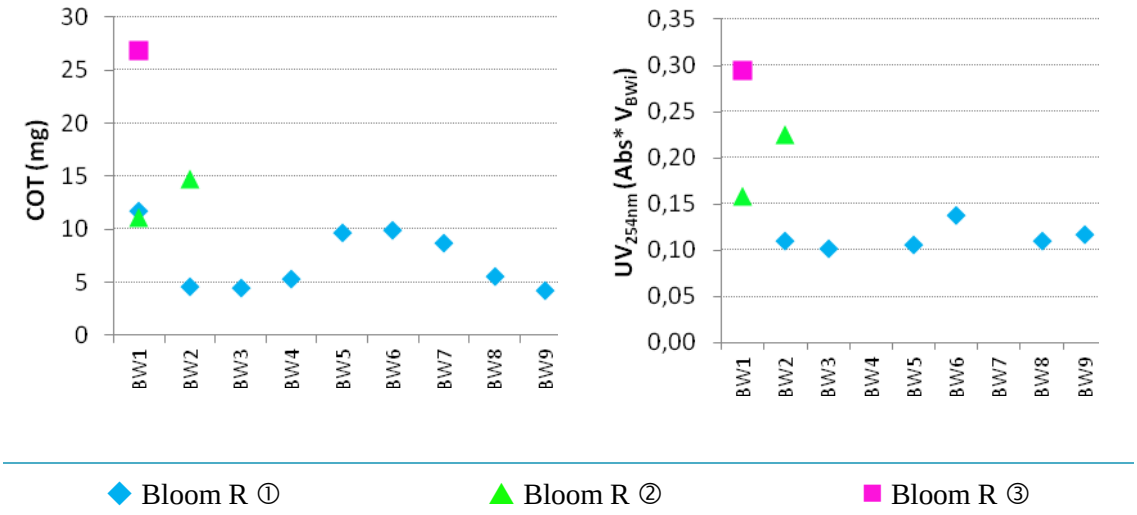



Figure 67 : Quantité de COT contenues dans les eaux issues des rétro-lavages et leurs absorbances à 254 nm lors de la filtration des différents blooms algaux reconstitués

- La quantité de COT récupérée dans les eaux issues des rétro-lavages est d'autant plus grande que la concentration en COT dans la suspension d'alimentation est grande (Bloom R ③> Bloom R ②> Bloom R ①). Pour le cas du bloom R ①, la quantité de COT dans les eaux de rétro-lavages est comprise entre 4 et 10 mg contre 1 et 6 mg pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. Les rétro-lavages ont des efficacités variables en matière d'élimination de la matière organique. Aucune tendance globale, à l'augmentation ou à la réduction des efficacités ne peut être dégagée.

- Pour le bloom R ①, l'absorbance à 254 nm des eaux issues du rétro-lavage est relativement constante au environ de 0,11. Par conséquent, la même quantité de substances humiques est récupérée au cours des rétro-lavages. L'apparition d'un gâteau et, peut-être, d'un phénomène de densification/compactage ne semble pas influer sur le taux de rétention des substances humiques et sur l'efficacité de leur élimination par rétro-lavages.

### ➢ *Rétro-lavages fractionnés*

Les prélèvements successifs des différentes fractions des rétro-lavages n°1, 4 et 7 permettent de tracer l'évolution de la masse cumulée de COT et de la valeur cumulée de la turbidité au cours du cycle de rétro-lavage considéré (*Figure 68*).

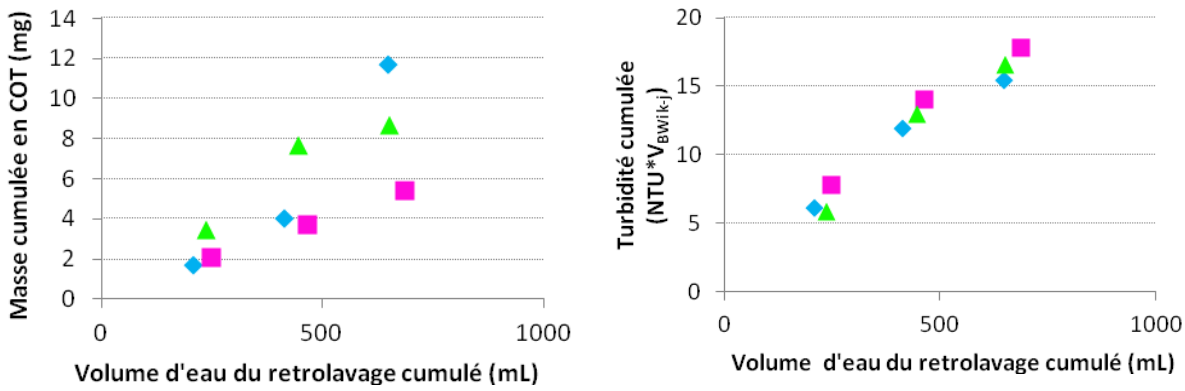



Figure 68 : Evolution de la masse/valeur recueillie en COT/Turbidité dans les eaux issues des rétro-lavages fractionnés en fonction du volume d'eaux recueillis au cours des rétro-lavages. Cas du bloom R ①.

- La masse de COT ou la valeur de turbidité augmente linéairement avec le volume d'eau récupéré pour la plupart des rétro-lavages. Il n'y a donc pas de baisse de vitesse de récupération (absence d'un point d'inflexion en fin de rétro-lavage) au cours du rétro-lavage considéré. Le même phénomène est observé pour les blooms R ② et ③ (résultats non montrés). Aussi, à un flux de rétro-lavage égal à 250 LMH, une durée de rétro-lavage égale à 30 secondes n'est pas suffisante car il y a toujours, en fin de rétro-lavage, de la matière récupérée dans les eaux issues des rétro-lavages.

- Les valeurs de turbidité et donc leurs évolutions pour les 3 rétro-lavages (n°1, 4, 7) sont similaires (superposition des courbes). La turbidité de l'eau issue d'un rétro-lavage (valeur finale des courbes de la *Figure 68*) est la même pour tous les rétro-lavages. La quantité de matières particulaires et colloïdales enlevée au cours des rétro-lavages est donc constante. La turbidité mesurée est due aux micro-algues, à la bentonite, le kieselguhr, les colloïdes et les débris cellulaires présents dans la suspension initiale. Les micro-algues étant présentes à une forte concentration, l'évolution de la valeur de la turbidité pourrait être principalement attribuée aux micro-algues.

Contrairement à la turbidité, la quantité de COT récupérée au cours des rétro-lavages varie d'un rétro-lavages à l'autre. Si les valeurs de turbidité sont principalement liées aux micro-algues et donc que la même quantité de micro-algues est éliminée pour chaque rétro-lavage alors la variation de la quantité de COT récupéré dans les eaux de rétro-lavages est due aux variations dans la récupération de la matière organique colloïdale et dissoute.

### II.2.4. Récapitulatif

Du point de vue de la membrane, il a été montré :

- une apparition d'un colmatage plus sévère que dans le cas d'une eau de mer reconstituée sans micro-algues, qui augmente linéairement (voire exponentiellement) à partir du 5$^{ème}$ cycle de filtration
- une accumulation des matières colmatantes constantes au cours de la filtration (Augmentation linéraire de la résistance de colmatage résiduel cumulée)
- une présence d'une fraction du colmatage résiduel par rapport au colmatage total plus importante au début de la filtration et une diminution ensuite de celle-ci
- une formation d'une couche hétérogène qui a un caractère compressible, ou qui a la capacité de se compacter
- une accumulation constante des substances humiques et des micro-algues
- une augmentation de l'accumulation des polysaccharides et des proteines (EPS)

### II.2.5. Etude des mécanismes de colmatage

Le milieu de culture d'*H.triquetra* contient 99 % d'eau de mer naturelle préfiltrée à 0,2 µm contenant des composés aromatiques notamment des substances humiques. Des EPS, composés essentiellement de polysaccharides et de protéines, sont également excrétés par la culture d'*H.triquetra* (Qu *et al.*, 2012 c) ; Henderson *et al.*, 2008 a) ; Chiou *et al.*, 2010). Aussi, les blooms reconstitués dans cette étude, sont plus concentrés en polysaccharides et substances humiques que l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. La gamme des poids moléculaires présents dans les blooms algaux reconstitués est probablement plus étendue que celle de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. En effet, lors de la préparation des blooms algaux, la culture d'*H.triquetra* qui est ajoutée à l'eau de mer de référence (eau de mer sans micro-algues) n'est pas filtrée donc contient encore des EPS de poids moléculaires élevés et des petits colloïdes. La taille et la composition différentes des composés présents dans les blooms algaux reconstitués entraînent donc une augmentation de l'intensité du colmatage comparativement à l'ultrafiltration d'eau de mer reconstituée sans micro-algues.

L'apparition d'un colmatage résiduel plus important au début de la filtration traduit la présence de phénomènes de blocage de pores et d'adsorption sur/dans la membrane. D'après Qu et al., (2010 c)) ces phénomènes seraient dus à la présences des susbtances humiques.

Les résultats montrent la formation d'une couche hétérogène compressible. Cette compression semble avoir lieu à mesure qu'il a été observé l'augmentation de l'accumulation des EPS sur la membrane. Les EPS jouent donc, comme le montrent Ladner *et al.* (2010), un rôle essentiel dans le colmatage de la membrane.

De plus, la présence dans le milieu de la micro-algue, *H.triquetra*, dont la taille est égale en moyenne à 16 µm sont arrêtées par la membrane et devraient donc former un gâteau poreux (Kwon *et al.* 2005). Ce gâteau ne devrait pas participer significativement à l'augmentation de l'intensité du colmatage (Ladner *et al.* 2010). Cependant, les matières organiques colloïdales/dissoutes issues de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (alginates et acides humiques) et de la culture micro-algale (EPS) peuvent être piégées/adsorbées (Babel *et al.*, 2010). Ceci peut être à l'origine d'une diminution de la porosité du gâteau formé et à termes entraîner la densification/compression de la couche hétérogène et augmenter la résitance de colmatage.

Notons que, même si la résistance de colmatage est plus élevée lors de l'ultrafiltration du bloom R ①, la majorité du colmatage est réversible (*Figure 65*).

## II.3. Expérience de filtration avec de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*

Lors des essais de filtration des blooms algaux reconstitués il a été vu que, pour une même concentration en micro-algues, le colmatage de la membrane est plus important lorsque la concentration en COT est élevée. La matière organique dissoute et colloïdale serait particulièrement impliquée dans le colmatage de la membrane d'ultrafiltration. Cette partie a donc pour but d'évaluer les performances hydrauliques et de rétention, l'efficacité des rétro-lavages et la qualité du perméat, lors de l'ultrafiltration d'une eau de mer de référence sans micro-algues mais complétée d'un surnageant de culture d'*H.triquetra*. Une eau de mer de référence, dopée de la culture d'*H.triquetra* d'où a été extrait le surnageant a été également préparée et ultrafiltrée. Il s'agit de la suspension dénommée bloom R ② dans le sous-chapitre précédent. Le même volume de culture d'*H.triquetra* qui a été ajouté pour le bloom R ②, a été filtré sur filtre GF/F 0,7 µm, le jour même du prélèvement de la culture d'*H.triquetra* à l'Ifremer à Nantes. Le filtrat obtenu est ensuite récupéré, stocké au congélateur en attendant de réaliser l'essai de filtration avec le surnageant de culture. Celui-ci est ajouté décongelé à l'eau de mer reconstituée sans micro-algues (eau de mer de référence), le jour de l'expérience. Les caractéristiques de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* ainsi que le bloom R ② sont présentés dans le *Tableau 35*.

Tableau 35 : Caractéristiques de l'eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* (Bloom R ②) et de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*

| | Edm R + culture *H.triquetra* (Bloom R ②) | Edm R + Surnageant *H. triquetra* |
|---|---|---|
| Turbidité (NTU) | 8,42 ± 0,17 | 3,99 ± 0,33 |
| $UV_{254nm}$ | 0,12 ± 0,01 | 0,09 ± 0,01 |
| COT ($mg.L^{-1}$) | 3,76± 0,09 | 2,78 ± 0,58 |
| Micro-algues ($cellules.mL^{-1}$) | 16 132 ± 130 | - |

Les deux suspensions diffèrent donc uniquement par leur teneur en composés dont la taille est supérieure à 0,7 µm. Aussi le bloom R ② contient des cellules, des débris cellulaires et des composés particulaires de taille supérieure à 0,7 µm contrairement à l'autre suspension. Les valeurs de turbidité et de concentration en COT sont donc différentes entres les deux suspensions.

### II.3.1. Etude des performances hydrauliques

Les évolutions de la résistance totale (membrane + colmatage) au cours du temps dans le cas d'une eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* et dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* sont présentées à la *Figure 69*.

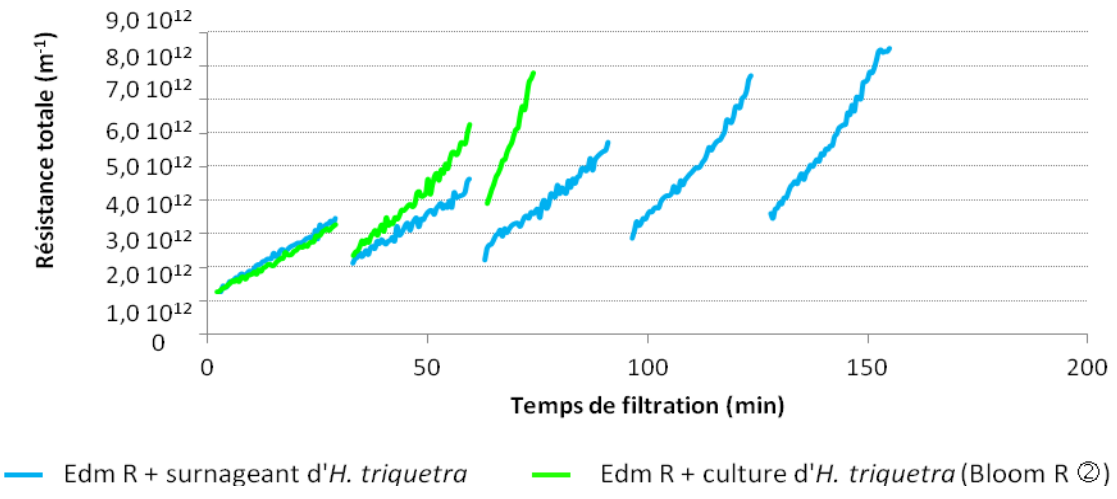



Figure 69 : Evolution de la résistance totale (membrane + colmatage) au cours de l'ultrafiltration d'une eau de mer reconstituée dopée en surnageant d'une culture d'*H triquetra* et d'une eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* (Bloom R ②)

La filtration de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant entraîne un colmatage qui oblige à arrêter la filtration après 5 cycles. La filtration sur filtre GF/F de la culture micro-algale a permis d'éliminer les micro-algues ainsi que les débris cellulaires, impuretés et colloïdes qui ont une taille supérieure à 0,7µm. Les espèces dissoutes et les colloïdes excrétés dans le milieu de culture par les micro-algues (EPS) provoquent un colmatage sur la membrane presque aussi important qu'en présence

de micro-algues. Ils participent donc majoritairement au colmatage de la membrane. Les mêmes résultats sont observés dans les travaux de Rickman *et al.* (2012) et Qu *et al.* (2012, a)).

La vitesse de colmatage pour les deux suspensions est la même lors du premier cycle de filtration. Cependant, les caractéristiques de la couche colmatante semblent différentes puisque le comportement du deuxième cycle est différent entre les deux suspensions. Le gâteau/gel obtenu lors de l'ultrafiltration du bloom R ② pourrait être plus dense et/ou se comprimer. Ce phénomène n'a pas été mis en évidence dans les travaux de Qu *et al.* (2012, a)), mais il est présent dans une étude similaire à la nôtre, réalisée par Kim *et al.* (2007) où ils supposent que la filtration de matière organique naturelle entraîne la formation d'un gel sur la membrane qui devient compressible.

La *Figure 70* représente les résistances de colmatage total, réversible et résiduel, le rapport des résistances de colmatage résiduel et total ainsi que la résistance de colmatage résiduel cumulée au cours de la filtration dans le cas d'une eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*.

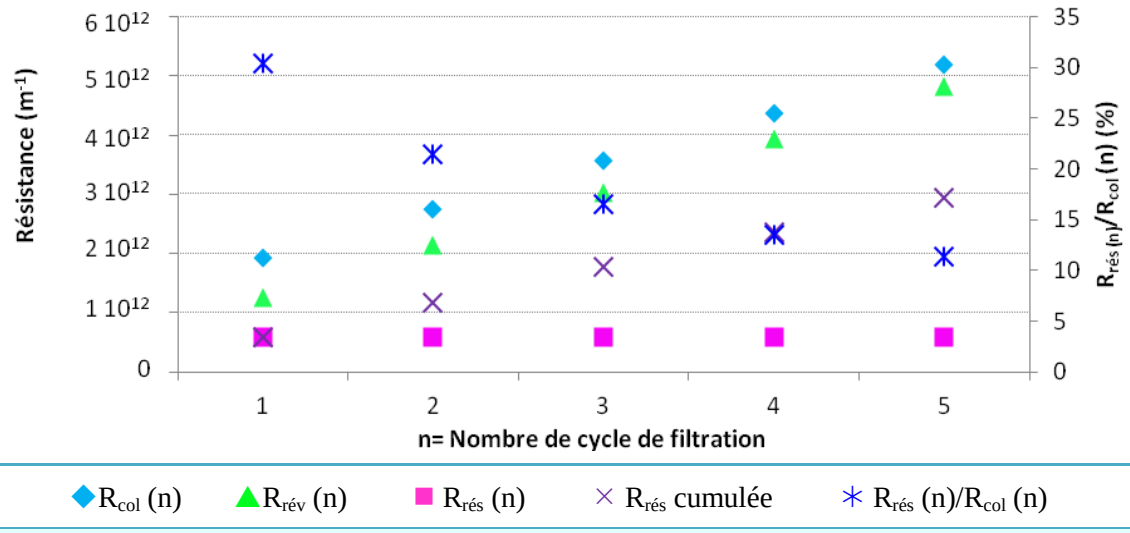



Figure 70 : Evolution pour chaque cycle d'ultrafiltration d'une eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* :
- des résistances de colmatage total ($R_{col}$ (n) ; ◆), réversible ($R_{rév}$ (n) ; ▲) et résiduel ($R_{rés}$ (n) ; ■)
- du rapport de la résistance de colmatage résiduel sur le colmatage total ($R_{rés}$ (n)/$R_{col}$ (n) ; ✳)
- de la résistance de colmatage résiduel cumulée ($R_{rés}$ cumulée ; ×)

D'après la *Figure 70*, et comme pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues et le bloom R ①, il semblerait que la résistance de colmatage résiduel qui apparait pour chaque cycle de filtration soit constante d'où l'augmentation linéaire de la résistance de colmatage résiduel cumulée. Les résistances de colmatage total et réversible obtenues pour chaque cycle, augmentent linéairement dès les premiers cycles contrairement au bloom R ① où elles sont constantes sur les 5 premiers cycles de filtration avant d'augmenter linéairement. L'augmentation linéaire des résistances de colmatage total et

réversible dès le début de la filtration est cependant observée dans le cas de l'eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* (bloom R②). Les résistances de colmatage total et réversible passent respectivement de 2,0 $10^{12}$ à 3,9 $10^{12}$ et de 0,9 $10^{12}$ à 2,4 $10^{12}$ $m^{-1}$entre le 1$^{er}$ et le 2$^{nd}$ cycle de la filtration du bloom R②. Lors de la filtration du bloom R②, l'augmentation entre le cycle n°1 et le cycle n°2 est donc de 95 % et de 158 % respectivement pour les résistances de colmatage total et réversible. Ces valeurs sont largement supérieures à l'augmentation des résistances de colmatage total et réversible entre le cycle n°1 et le cycle n°2 pour l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* (respectivement 48 % et 61 %). L'eau de mer enrichie en culture d'*H.triquetra* (Bloom R ②) contient des micro-algues à une concentration de 15 000 ± 2 000 cellules.$mL^{-1}$, des débris cellulaires ainsi que de la matière organique particulaire contrairement à l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*. La présence de ces composés semble donc augmenter les résistances de colmatage total et réversible lors de la filtration.

La part prise par le colmatage résiduel dans le colmatage total diminue pour chaque cycle de filtration. Au départ de la filtration, 30 % du colmatage total est résiduel. Au bout de 5 cycles de filtration le colmatage résiduel ne représente plus que 10 % du colmatage total. Il semble donc que la majorité du colmatage résiduel apparaisse au début du cycle de filtration. La diminution de la fraction résiduelle du colmatage est également observée pour le bloom R ②. Cependant, la fraction résiduelle du colmatage restent plus importante ; 53,7 % et 39,8 % pour respectivement le 1$^{er}$ et 2$^{nd}$ cycle de filtration. La quantité de matière qui s'accumule à la surface de la membrane est plus importante dans le cas de la filtration du bloom R ②, celui-ci contenant plus de matières organiques particulaires (micro-algues, débris cellulaires, colloïdes de taille supérieure à 0,7 µm).

### II.3.2. Etude de la qualité de l'eau produite

Les résultats des analyses, $SDI_{15}$, COT et $UV_{254nm}$, réalisées sur les perméats obtenus au cours de la filtration de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant sont présentés à la *Figure 71*. Les valeurs moyennes obtenues pour le perméat issu de l'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* ainsi que du bloom R ② sont présentées dans le *Tableau 36*.

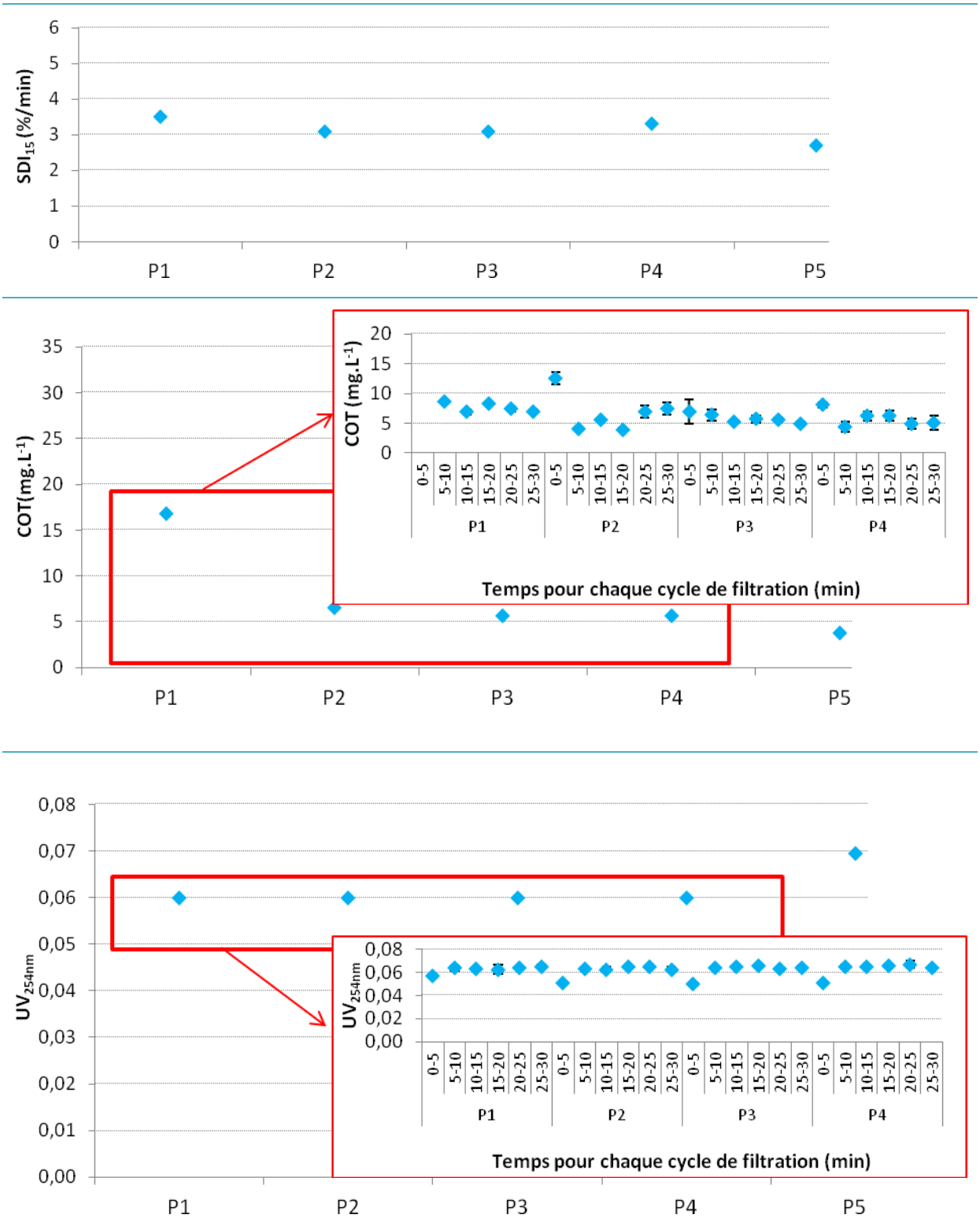



Figure 71 : Composition des perméats en termes de : a) $SDI_{15}$, b) COT (mg/L) et c) $UV_{254nm}$ lors de l'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant d'*H. triquetra*

- Le $SDI_{15}$ obtenu pour les premiers cycles de filtration apparait constant avec une moyenne de 3,1 ± 0,3 %/min ce qui est inférieure à la valeur moyenne du $SDI_{15}$ dans le cas du bloom R ② (4,5 ± 0,6 %/min) (*Tableau 36*). Cependant, la valeur moyenne obtenue du $SDI_{15}$ reste supérieure aux valeurs classiquement admises pour l'alimentation des modules spiralés d'osmose inverse. En d'autres termes, même si les micro-algues pouvaient être éliminées de l'eau de mer avant passage sur l'ultrafiltration, par flottation notamment, la qualité de l'eau issue de l'ultrafiltration ne permettrait pas une alimentation des modules spiralés d'osmose inverse.

- La concentration en COT dans les perméats diminue entre le premier et le deuxième cycle, puis semble constante (*Figure 71*).

- L'absorbance à 254 nm des perméats est constante et similaire pour les deux ultrafiltrations (eau de mer dopée en surnageant et bloom R ②). Cependant seulement 66 % des substances humiques sont retrouvées dans le perméat issu de la filtration de l'eau reconstituée dopée en surnageant. La formation de la couche hétérogène dans le cas de la filtration de l'eau de mer avec surnageant de culture permet de retenir plus de substances humiques que dans le cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues et des blooms reconstitués.

- La différence entre la concentration en COT et la concentration en substances humiques est due aux autres composés organiques présents dans la suspension (alginates, polysaccharides et protéines provenant des EPS). Leurs évolutions semblent donc similaires à l'évolution de la teneur en COT puisque la concentration en substances humiques semble constante.

Tableau 36 : Caractéristiques moyennes du perméat issu de l'ultrafiltration pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* et le bloom R ②

| | Edm R + Surnageant *H. triquetra* | Edm R + culture *H.triquetra* (Bloom R ②) |
|---|---|---|
| $SDI_{15}$ (%/min) | 3,10 ± 0,30 | 4,50 ± 0,60 |
| $UV_{254nm}$ | 0,06 ± 0,01 | 0,07 ± 0,01 |
| COT ($mg.L^{-1}$) | 5,44 ± 2,03 | 2,57 ± 0,89 |

### II.3.3. Evaluation de l'efficacité des rétro-lavages

#### ➢ *Rétro-lavages « globaux »*

La *Figure 72* présente la masse de COT récupérée dans les eaux issues des rétro-lavages ainsi que leur absorbance à 254 nm dans le cas de l'ultrafiltration d'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*.

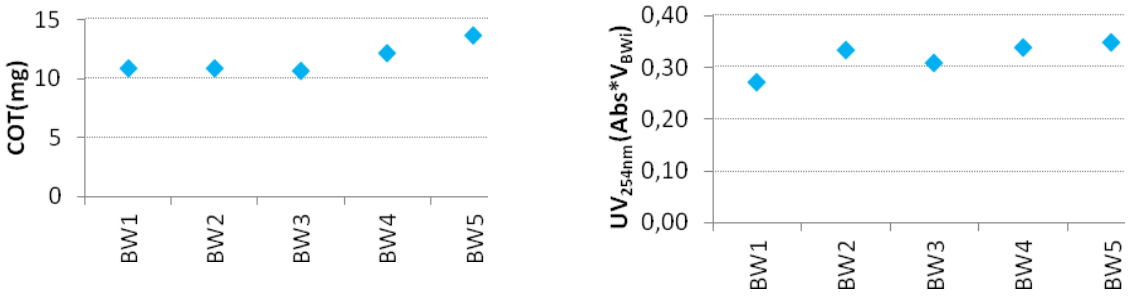



Figure 72 : Quantité de COT et valeur de l'absorbance à 254 nm dans les eaux issues des rétro-lavages lors de la filtration de l'eau der mer reconstituée sans micro-algues dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*

- La quantité de COT récupérée dans les eaux de rétro-lavages est constante à 10,7 mg pour les 3 premiers rétro-lavages puis augmente sur les rétro-lavages n°4 (12,1 mg) et n°5 (13,6 mg). Le dépôt formé sur la membrane permettrait d'éliminer plus de matières organiques par des rétro-lavages à l'eau osmosée.
- L'absorbance à 254 nm semble augmenter dans les eaux de rétro-lavages dès les premiers cycles de rétro-lavages. Les substances humiques sont donc de plus en plus évacuées de la membrane. Ce résultat est différent des évolutions d'absorbance à 254 nm observées dans les eaux de rétro-lavages lorsque de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ou le bloom R ① était filtré. En effet, la quantité de substances humiques récupérée était alors globalement constante.

#### ➢ *Rétro-lavages fractionnés*

Les rétro-lavages fractionnés (*Figure 73*) montrent que les quantités de COT, l'$UV_{254nm}$ et la turbidité ne cessent d'augmenter en fonction du volume de rétro-lavage cumulé. Les rétro-lavages ne durent pas suffisamment longtemps pour éliminer totalement la fraction de COT, d'$UV_{254nm}$ et de turbidité réversible.

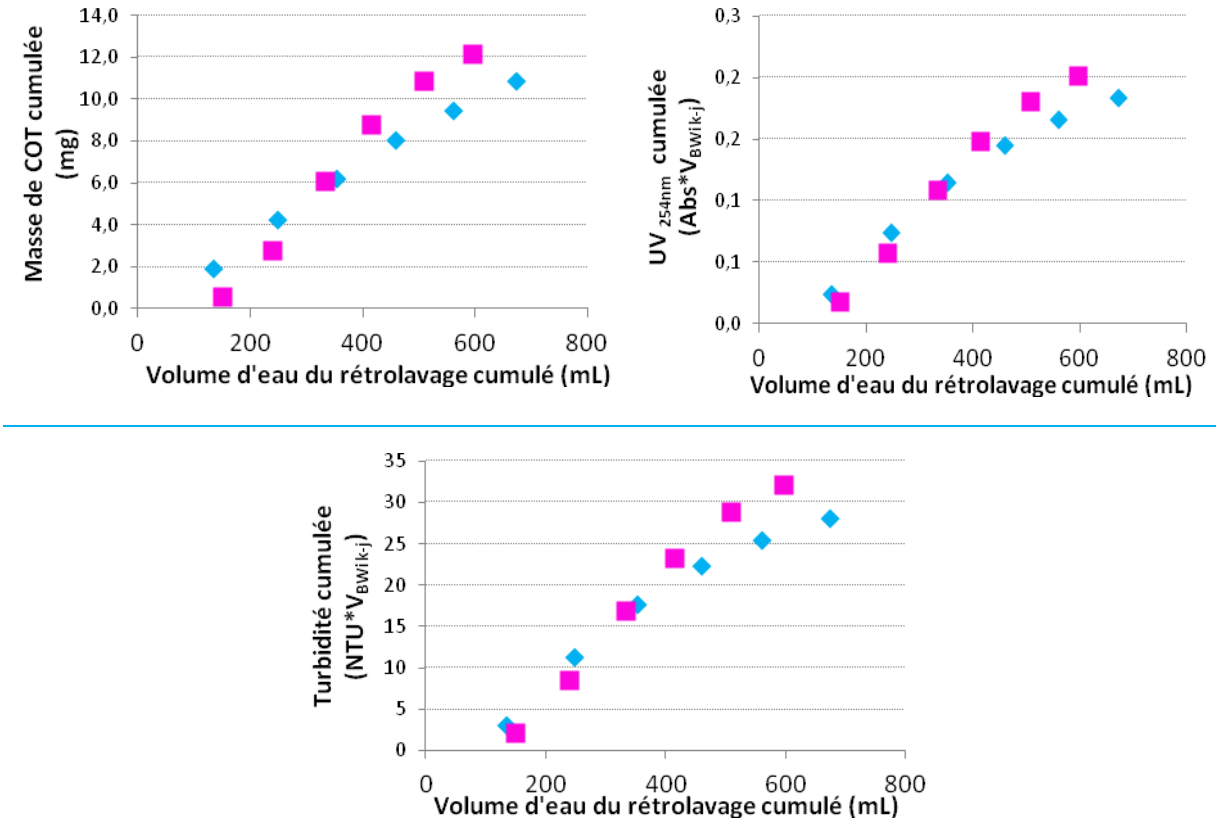



Figure 73 : Evolution de la masse/valeur recueillie en COT, $UV_{254nm}$ et turbidité dans les eaux issues des rétro-lavages fractionnés en fonction du volume d'eaux recueillies. Cas de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*

### II.3.4 Récapitulatif

Du point de vue de la membrane, il a été observé

- une accumulation des matières colmatantes constante au cours de la filtration (Augmentation linéraire de la résistance de colmatage résiduel cumulée)
- une formation d'une couche hétérogène supposée moins dense que celle formée lors des blooms R ① et R ②, mais plus dense que la couche hétérogène apparue lors de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues
- la présence importante du colmatage résiduel au début de la filtration
- une diminution de l'accumulation des substances humiques sur la membrane
- une accumulation constante des matières organiques autres que les susbtances humiques (polysaccharides, alginates et protéines)

- la formation d'un gel dont la structure capturerait/retiendrait plus de substances humiques

### II.3.5. Etude des mécanismes de colmatage

La filtration d'une eau de mer reconstituée enrichie en surnageant de culture d'*H.triquetra* montre que les espèces dissoutes et les colloïdes excrétés par les micro-algues provoquent un colmatage presque aussi important qu'en présence de micro-algues. Rickman *et al.* (2012) et Qu *et al.* (2012 a)) obtiennent le même résultat lors de la filtration respectivement de la micro-algue *Chlamydomonas* et de la cyanobactérie *Microcystis aeruginosa*.

Au démarrage des séquences de filtration, un blocage des pores de la membrane et/ou d'adsorption pourraient intervenir. Parallèlement et par la suite, une couche hétérogène pourrait se former sur la membrane. La couche hétérogène formée semble pouvoir se compresser ou se densifier comme dans le cas des blooms R ① et R ②. Toutefois, la vitesse de colmatage (pente de la droite représentant l'évolution de la résistance de colmatage en fonction du temps) lors de la filtration de l'eau de mer reconstituée enrichie en surnageant est inférieure à celle obtenue lors de la filtration du bloom R ②.Ceci laisse supposer que la couche hétérogène formée est moins dense dans le cas d'une eau de mer réconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*. Ceci peut être du à la plus faible quantité de matière déposée sur la membrane (le bloom R ② contenant plus de matières organiques particulaires) et/ou être du à une différence de structure de la couche hétérogène formée. Ce dernier point est mis en évidence par l'observation d'une meilleure rétention des substances humiques de la part de la membrane colmatée.

## Conclusion

Pour les trois types d'eau de mer ultrafiltrée (EdmR, Bloom R et EdmR + surnageant), un blocage de pore de la membrane et un phénomène d'adsorption sur le matériau membranaire apparaîtrait au démarrage de chaque filtration. Ces phénomènes seraient probablement provoqués par les substances humiques.

En forte présence de sels comme dans l'eau de mer et en présence d'ions multivalents, les interactions entre les substances humiques, alginates, bentonite, kieselguhr sont exacerbées. Une couche hétérogène dense jouant le rôle de pré-filtre entraîne une amélioration de la qualité du perméat.

Le colmatage de la membrane est d'autant plus important lors d'un bloom algal. Ceci est dû à la fois à la présence de micro-algues mais aussi à la présence d'exopolymères sécrétés (EPS) par les micro-algues et contenu dans le milieu de culture. Les EPS augmentent la quantité de polysaccharides et de

substances humiques présentes dans la suspension, ce qui contribue à augmenter sévèrement le colmatage.

Dans le cas des blooms reconstitués et de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant, la couche hétérogène formée est une couche probablement compressible dès lors que la pression atteint une valeur seuil. Il y aurait alors une restriction des pores de la couche hétérogène et donc une augmentation de la rétention en COT et des composés aromatiques (substances humiques). Cependant, la structure et la composition de la couche hétérogène formée varie suivant le type d'eaux filtrées.

Afin d'apporter une meilleure qualité d'eaux à l'entrée de l'étape d'ultrafiltration et limiter le colmatage des membranes en cas de bloom, il semble nécessaire d'avoir un prétraitement en amont de l'UF qui consisterait à éliminer les micro-algues et réduire la teneur en COT. Dans la suite de l'étude (Chapitre 5), le couplage filtration sur sable (FAS) et sur membrane d'ultrafiltration a donc été étudié.

Quelle que soit l'eau de mer filtrée dans cette étude, les substances humiques et le COT sont généralement peu retenus par la membrane utilisée (*Tableau 37*). La qualité du perméat d'UF n'est pas suffisante pour limiter significativement les problèmes de colmatage au niveau des membranes d'osmose inverse. Il a donc été choisi d'étudier l'intérêt de la nanofiltration placée entre l'UF et l'osmose inverse (Chapitre 6). Mentionnons également que l'intérêt d'une ultrafiltration à bas seuil de coupure sera étudié dans le cadre de futurs travaux du laboratoire.

Tableau 37 : Caractéristiques moyennes du perméat pour les eaux de mer reconstituée sans micro-algue, enrichie en culture d'*H.triquetra* (cas bloom R ① et R ②) et dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*.

| | Edm R | Edm R + culture *H.triquetra* (Bloom R ①) | Edm R + culture *H.triquetra* (Bloom R ②) | Edm R + surnageant *H.triquetra* |
|---|---|---|---|---|
| $SDI_{15}$ (%/min) | 2,50 ± 0,50 | 3,50 ± 0,30 | 4,50 ± 0,60 | 3,10 ± 0,30 |
| $UV_{254nm}$ | 0,06 ± 0,01 | 0,08 ± 0,01 | 0,07 ± 0,01 | 0,06 ± 0,01 |
| COT ($mg.L^{-1}$) | 2,33 ± 0,47 | 3,10 ± 2,30 | 2,57 ± 0,89 | 5,44 ± 2,03 |

Enfin il peut être constaté qu'au cours de toutes les expériences menées lors de l'ultrafiltration, les rétro-lavages, comme utilisés dans les usines de dessalement n'ont pas été assez efficaces pour éviter le colmatage de la membrane. Il serait donc nécessaire pour les usines de dessalement d'optimiser les rétro-lavages surtout lorsqu'elles devront traiter des efflorescences algales. Une étude pourrait donc être envisagée afin d'essayer de déterminer des conditions optimales pour les rétro-lavages.

# Chapitre 5 : Impact d'un prétraitement de type filtration granulaire sur les performances d'ultrafiltration dans le cas d'une eau de mer reconstituée riche en micro-algues (bloom algal)

Les performances d'un prétraitement mis en place en amont de l'ultrafiltration ont été déterminées afin d'évaluer l'impact sur la réduction du colmatage de la membrane et sur la qualité du perméat obtenue en sortie de l'unité d'ultrafiltration. En effet le chapitre précédent a montré que l'ultrafiltration sans prétraitement de l'eau de mer reconstituée riche en micro-algues induisait un colmatage trop sévère de la membrane d'ultrafiltration ne permettant pas de réaliser des ultrafiltrations de longues durées.

La filtration sur sable sera étudiée dans ce chapitre en tant que procédé de prétraitement placé en amont de l'unité d'ultrafiltration (*Figure 74*). Le filtre à sable est déjà utilisé dans les usines de dessalement d'eau de mer. Cependant peu de résultats sont disponibles dans la littérature concernant son intérêt en tant que prétraitement d'UF lorsque l'eau de mer est riche en micro-algues (cas d'un bloom algal). Des essais portant sur la filtration granulaire de blooms algaux reconstitués ont été réalisés avec deux types de média filtrants :

- une couche filtrante uniquement composée de sable (monocouche) d'une hauteur de 75 cm
- deux couches filtrantes superposées (bicouche). La couche supérieure est composée d'anthracite (25 cm) et l'autre de sable (75 cm). Ces deux couches sont caractérisées par une différence de densité (1,5 pour l'anthracite et 2,6 pour le sable) et une différence de taille effective (1,2 mm pour l'anthracite et 392 µm pour le sable)

Figure 74 : Schéma du couplage filtre à sable-ultrafiltration (FAS-UF) comme prétraitement d'un bloom algal reconstitué

# I. Etude des performances des filtres à sable (monocouche et bicouche) lors de la filtration d'un bloom algal

Les caractéristiques des deux eaux de mer enrichies en culture d'*H.triquetra* (blooms algaux reconstitués) qui ont servi lors de la filtration granulaire sont présentées dans le *Tableau 33*. Les essais de filtration ont été réalisés à une température comprise entre 18 et 19°C.

Tableau 38 : Caractéristiques des 2 blooms reconstitués utilisés en alimentation des filtres à sable monocouche et bicouche

| Bloom reconstitué | FAS monocouche | FAS bicouche |
|---|---|---|
| Turbidité (NTU) | 10,55 ± 0,19 | 6,34 ± 0,27 |
| $UV_{254nm}$ | 0,13 ± 0,01 | 0,11 ± 0,01 |
| COT ($mg_C.L^{-1}$) | 4,79 ± 0,011 | 4,35 ± 0,08 |
| COD ($mg_C.L^{-1}$) | 2,23 ± 0,01 | 3,63 ± 0,02 |
| *H. triquetra* (cellules.$mL^{-1}$) | 17130 ± 287 | 17812 ± 287 |

## I.1. Efficacité des filtres à sable en termes de rétention des particules

L'efficacité de rétention des micro-algues par les filtres à sable est présentée à la *Figure 75*. Pour rappel le comptage cellulaire des micro-algues a été réalisé à l'aide d'un appareil à granulométrie par voie humide (Qicpic, Chapitre 2, § IV.2.) Afin de vérifier la répétabilité des résultats, trois essais ont été effectués dans le cas du filtre à sable monocouche. Cependant un seul de ces essais a été suivi d'une étape d'ultrafiltration. Pour cela les valeurs présentées dans le *Tableau 33*, associées au FAS monocouche sont les valeurs de l'essai qui a été suivi d'une étape d'ultrafiltration. Par contre, sur la *Figure 75*, l'efficacité de rétention du filtre à sable monocouche présentée est la moyenne obtenue des trois essais réalisés. L'essai sur le filtre à sable bicouche n'a pu être réalisé qu'une seule fois faute de temps. Les deux efficacités évoluent de manière similaire ; une diminution rapide au début de la filtration pour diminuer plus lentement ensuite. Après 7 h (420 min) de filtration, le filtre à sable monocouche ne retient plus que 44 % des micro-algues alors que le filtre à sable bicouche en retient plus de 52%. Ceci montre qu'en termes de rétention des micro-algues les deux filtres se comportent de la même façon et leur capacité de rétention des micro-algues est proche, tout comme l'observe Henderson *et al.* (2008).

Signalons qu'il est difficile de réaliser de façon parfaitement répétable les filtrations, comme en témoignent les barres d'erreurs positionnées sur la *Figure 75*. En effet, reconstituer un bloom algal à l'identique est difficile puisqu'il y a des micro-algues (micro-organismes vivants). Le filtre à sable lui-même a des caractéristiques (perméabilité, répartition des grains de sable dans le filtre) qui peuvent être différentes d'une fois à l'autre alors même que sa composition est similaire. En effet, le lavage du filtre par fluidisation fait qu'à la fin de la fluidisation l'empilement des grains peut être légèrement différent. Cela montre que dans les usines de dessalement les performances du filtre à sable peuvent changer compte tenu de cette variabilité dans la répartition des grains de sable.

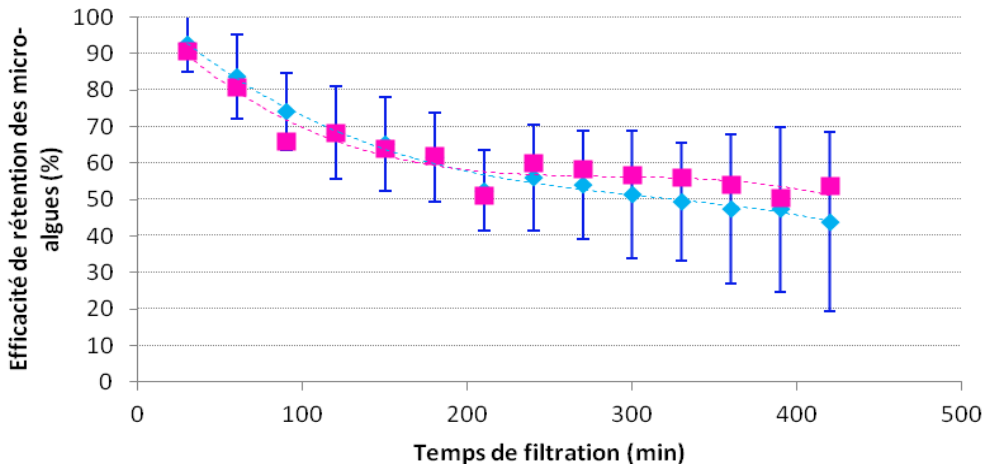


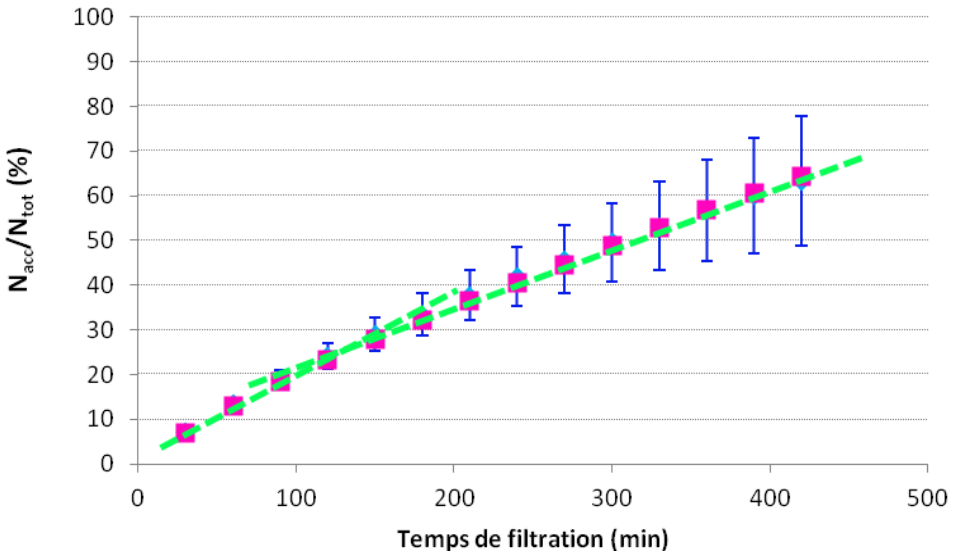

Figure 75: Efficacité du filtre à sable monocouche et bicouche en termes de rétention des micro-algues

## I.2. Nombre de particules accumulées au cours de la filtration dans les FAS

L'intégration des fonctions des efficacités obtenues sur l'intervalle de filtration permet de déterminer le nombre de particules accumulées dans le filtre au cours du temps selon l'équation 19 (Chapitre 2, § II.7.2.). Celle-ci est représentée *Figure 75.*

L'accumulation des particules au cours du temps est similaire pour les deux filtres à sable monocouche et bicouche. Le pourcentage total des micro-algues retenues (accumulées) dans les filtres sur 7 h de filtration est d'environ 63% pour les deux types de filtres. Plus du tiers des micro-algues se retrouveront donc en entrée de l'unité d'ultrafiltration.

Il peut être noté que la vitesse d'accumulation des particules, représentée par la pente des droites, est légèrement plus grande au début de la filtration et diminue par la suite. En termes de rétention des micro-algues, l'utilisation d'un filtre à sable bicouche n'améliore pas l'efficacité par rapport à un filtre à sable monocouche.




◆ Filtre à sable monocouche (Sable ; H= 75 cm)

■ Filtre à sable bicouche (Anthracite, H= 25 cm ; Sable, H=75 cm)

Figure 76: Nombre de particules accumulées ($N_{acc}$) dans le filtre à sable monocouche (moyenne de 3 essais) et bicouche par rapport au nombre de particules totales entrées ($N_{tot}$) au cours de la filtration

## I.3. Mécanismes de colmatage des FAS/ Profil de rétention le long des filtres

### I.3.1. Filtre à sable monocouche

#### *I.3.1.1 Description du gâteau déposé sur la couche supérieure du filtre à sable*

Au cours de la filtration avec le filtre à sable monocouche il est observé un dépôt d'une couche de micro-algues de quelques millimètres d'épaisseur qui se forme sur l'extrémité supérieure du filtre. Le lit ayant été fluidisé avant la filtration, les premiers centimètres du lit contiennent les particules le plus fines de sable, le diamètre des grains de sable ($d_g$) par rapport au diamètre des particules ($d_p$) doit être inférieur à 10 ce qui favorise la formation d'un gâteau. En effet d'après McDowell-Boyer *et al.* (1986), si le rapport $d_g/d_p$ est inférieur à 10, la formation d'un gâteau est privilégié par rapport aux mécanismes de piegeages et d'adsorption (Chapitre 1, § III.4.1.)

Si les micro-algues sont assimilées à des particules de forme sphérique et de diamètre moyen $d_p$, le volume total $V_{\mu alg}$ ($m^3$) occupé par les micro-algues retenues peut être estimé par la relation suivante :

$$V_{\mu alg} = N_{acc(total)} * \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_p}{2}\right)^3$$

*Équation 34*

avec $N_{acc(total)}$, le nombre total de micro-algues accumulées dans le filtre au cours de la filtration

$d_p$, le diamètre moyen des particules (micro-algues) soit $16.10^{-6}$ m

D'autre part, le volume interstitiel offert à l'écoulement dans le filtre peut être calculé par la relation :

$$V_{pores} = \varepsilon(H \qquad \textit{Équation 35}$$

avec ε la porosité du garnissage égale à 0,45 pour le sable (Chapitre 2, § II.4.)

Ω la section du filtre ($m^2$)

H la hauteur garnie par le sable (m)

La comparaison entre $V_{\mu alg}$ et $V_{pores}$ montre que la quantité de micro-algues retenue lors de la filtration, calculée à partir de l'équation 2, occupe un volume qui reste extrêmement faible (1%) par rapport au volume total des pores disponible initialement dans le milieu poreux. Cela permet de dire que la chute de pression dans le filtre ne devrait théoriquement pas augmenter de manière significative pendant le cycle de filtration. Il est donc supposé que l'accroissement de la chute de pression enregistré dans le temps pourrait être attribué majoritairement à la présence du gâteau.

L'évolution de la porosité du gâteau formé sur la couche supérieure du filtre a été estimée au cours de la filtration. Sa détermination a été effectuée à partir du suivi de la chute de pression en fonction du temps pendant l'opération de filtration et de la quantité de micro-algues accumulées dans le filtre.
Soit ΔP (Pa) la chute de pression totale, $\Delta P_g$ (Pa) la chute de pression à travers l'épaisseur du gâteau et $\Delta P_m$ (Pa) celle du milieu filtrant. Il peut être écrit:

$$\Delta P_g(t) = \Delta P(t) - \Delta P_m = \Delta P(t) - \Delta P(t=0) \qquad \textit{Équation 36}$$

Comme vu précédemment $\Delta P_m$ peut être supposé constant pendant la filtration et égal à la valeur initiale de la chute de pression à travers le filtre. L'application de la loi de Darcy donne :

$$[\Delta P]_g = \mu L_g / K_g \quad (Q/\Omega = \mu R_g (Q/\Omega) \qquad \textit{Équation 37}$$

avec μ, la viscosité dynamique du liquide (Pa.s)

$L_g$, l'épaisseur du gâteau (m)

$K_g$, la perméabilité du gâteau ($m^2$)

$R_g$, la résistante du gâteau ($m^{-1}$)

Q, le débit de filtration soit 28 $L.h^{-1}$

En assimilant le gâteau à un empilement de particules sphériques, l'analogie entre la loi de Darcy et le modèle de Kozeny-Carman permet d'écrire ;

$$R_g = 150 \frac{\left(1-\varepsilon_g\right)^2}{d_p^2 {\varepsilon_g}^3} L_g$$

*Équation 38*

Soit $V_{\mu alg(g)}$ le volume de micro-algues accumulées dans le gâteau ($m^3$), $\varepsilon_g$ la porosité dans le gâteau et $L_g$ l'épaisseur du gâteau. En supposant que le gâteau est uniquement composé de micro-algues, le volume de micro-algues accumulées dans le gâteau peut s'écrire :

$$V_{\mu alg(g)} = \left(1-\varepsilon_g\right)\left(\frac{\pi D_c^2}{4}\right) L_g$$

*Équation 39*

avec $D_c$, le diamètre de la colonne de garnissage (m)

Ainsi, l'équation 38 devient :

$$R_g = 150 \frac{\left(1-\varepsilon_g\right)^2}{d_p^2 {\varepsilon_g}^3} \frac{V_{\mu alg(g)}}{\left(1-\varepsilon_g\right)\left(\frac{\pi {D_c}^2}{4}\right)}$$

*Équation 40*

Ce qui permet de déduire:

$$\frac{\left(1-\varepsilon_g\right)}{{\varepsilon_g}^3} = \frac{R_g\left(d_p^2\right)}{\left(150\, V_{\mu alg(g)}\right)\left(\frac{\pi D_C^2}{4}\right)}$$

*Équation 41*

En exprimant $R_g$ à l'aide de l'équation 37, l'équation 41 devient :

$$\frac{\left(1-\varepsilon_g\right)}{{\varepsilon_g}^3} = \frac{\left(d_p^2\right)}{150\, V_{\mu alg(g)}}\left(\frac{\pi D_C^2}{4}\right)\left(\frac{\left(\Delta P_g\right)}{\mu Q}\right)$$

*Équation 42*

Ainsi, à partir des deux fonctions ΔP(t) et $V_{\mu alg(g)}(t)$, la variation de $\frac{(1-\varepsilon_g)}{\varepsilon_g{}^3}$ peut être obtenue. Pour chaque instant t, la connaissance de ΔP(t) et $V_{\mu alg(g)}(t)$ permet d'avoir la relation $\frac{(1-\varepsilon_g)}{\varepsilon_g{}^3} = cte$. Pour connaître $\varepsilon_g$ à chaque instant, il faut alors résoudre une équation du 3ème degré de la forme :

$$\varepsilon_g^3 + p\varepsilon_g + q = 0 \qquad \textit{Équation 43}$$

avec p et q réels.

La résolution de cette équation, permet d'avoir la solution réelle suivante :

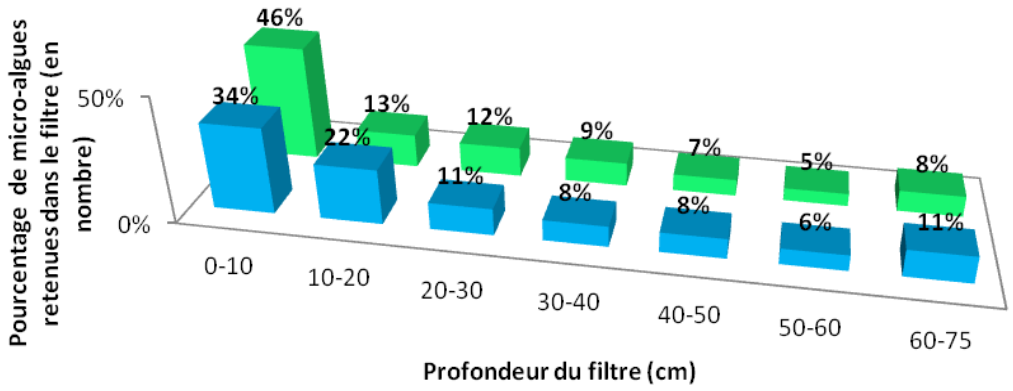
$$\varepsilon_g = \sqrt[3]{\frac{-q}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{27q^2+4p^3}{27}}} + \sqrt[3]{\frac{-q}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{27q^2+4p^3}{27}}} \qquad \textit{Équation 44}$$

Pour déterminer $\varepsilon_g(t)$ il faut donc déterminer $V_{\mu alg(g)}(t)$ puisque ΔP(t) est directement obtenu par la mesure de la différence de pression entre l'entrée et la sortie du filtre au cours de la filtration.

La détermination de $V_{\mu alg(g)}(t)$ a été possible grâce à la réalisation d'essais préliminaires de filtration effectués avec des suspensions de la micro-algue *Chlorella vulgaris* à différentes concentrations (50 000 et 145 000 cellules/mL). L'objectif principal de ces essais était d'étudier le gradient de rétention le long du filtre. La technique employée est basée sur la détermination de la quantité de particules retenues sur les différents tronçons du filtre en effectuant à la fin du cycle de filtration les opérations suivantes :

- Démonter la colonne garnie qui sert de filtre et la remettre en position horizontale
- Prélever avec une spatule adéquate la totalité du garnissage sur des épaisseurs de 10 cm, en allant du haut vers le bas du filtre.
- Laver à l'eau osmosée chacun des échantillons prélevés sur des hauteurs identiques jusqu'à récupération quasi totale de la globalité des particules ayant été retenues.
- Analyser les eaux de lavage à l'aide du granulomètre par voie humide (Qicpic)
- Quantifier les particules retenues dans chacun des tronçons

Ce travail a été réalisé avec la micro-algue *Chlorella vulgaris* car la culture de cette dernière était disponible au sein du laboratoire, et d'autre part, le choix n'était pas encore fixé sur la micro-algue qui devrait être utilisée pour la reconstitution d'un bloom algal. La *Figure 77* présente le pourcentage de micro-algues retenues en fonction de la profondeur dans le filtre pour des suspensions d'alimentation en *Chlorella vulgaris* à 50 000 et 145 000 cellules.mL$^{-1}$.




Suspension de *C.vulgaris* à 50 000 cellules.mL$^{-1}$ Suspension de *C.vulgaris* à 145 000 cellules.mL$^{-1}$

Figure 77: Nombre de micro-algues retenues suivant la profondeur du filtre à sable monocouche pour les suspensions de *Chlorella vulgaris* à 50 000 et 145 000 cellules.mL$^{-1}$

En se basant sur les résultats obtenus, environ 30 à 50 % de particules se trouvent retenues en tête du filtre ce qui comprend à la fois les particules qui forment le gâteau et les particules minoritaires retenues par piégeage dans les pores et par adsorption. Les résultats obtenus précédemment semblent montrer que le profil de rétention d'*Heterocapsa triquetra* et de *Chlorella vulgaris* dans le même filtre est similaire c'est-à-dire une rétention majoritaire en tête de filtre (Plantier *et al.*, 2013), même si les deux algues diffèrent au niveau de leur morphologie et de leur taille. De même que pour les suspensions de *Chlorella vulgaris*, il est estimé que 30 % des micro-algues sont retenues dans le gâteau formé à la surface du lit pour la culture d'*H.triquetra*. Ainsi le volume $V_{\mu alg(g)}$ de micro-algues accumulées dans le gâteau est égal à 30 % du volume total $V_{\mu alg}$. Cela permet de déduire la variation de $V_{\mu alg(g)}$ dans le temps durant la filtration, et ainsi de connaître $\frac{(1-\varepsilon_g)}{\varepsilon_g{}^3}$ en fonction du temps. La porosité $\varepsilon_g(t)$ est représentée sur la *Figure 78*.

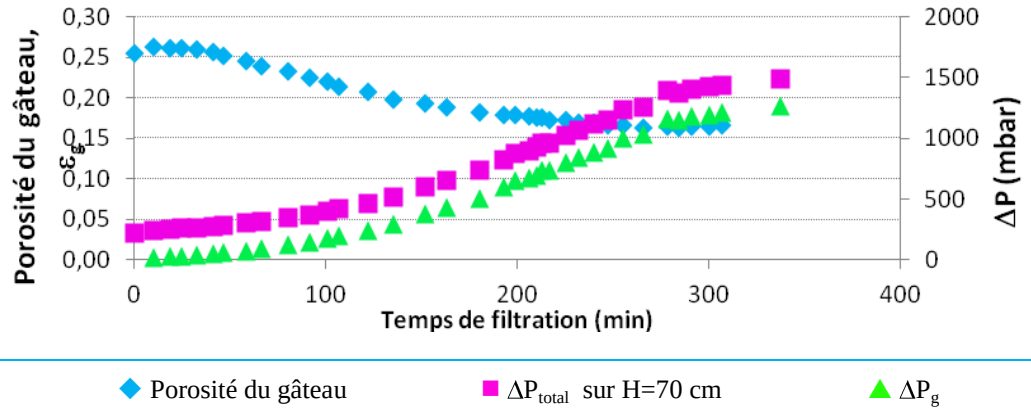



Figure 78:Evolution de la porosité, des différences de pression totale ($\Delta P_{total}$) et du gâteau ($\Delta P_g$) au cours d'une filtration granulaire monocouche. Cas d'un bloom algal d'*H.triquetra* (15 000 ± 2 000 cellules/mL) (T≈ 18-19°C)

Au cours de la filtration, la porosité qui a une valeur initiale de 0,25 diminue pour atteindre un palier à 0,18 au bout de 4 h de filtration. La diminution de la porosité pourrait s'expliquer par le fait qu'il faille un certain temps pour que les micro-algues s'accumulent sur la surface du lit ce qui implique une diminution de la porosité. Le palier obtenu ensuite correspondrait à l'établissement d'un gâteau composé de micro-algues à la surface du lit de porosité 0,16, l'accumulation des micro-algues par la suite n'entrainant pas de diminution de porosité.

### *I.3.1.2 Rétention sur le reste du lit du filtre à sable*

De part la fluidisation du média filtrant avant la filtration, la taille des grains augmente au fur et à mesure que le fluide se dirige vers les couches inférieures du filtre. Le rapport diamètre de grains ($d_g$) sur le diamètre de particules ($d_p$) augmente et devient supérieur à 20, ce qui d'après Benemar *et al.* (2007) implique que les effets mécaniques peuvent être négligés lors de la rétention des particules (Gâteau et piégeage des particules dans les pores). Le phénomène du piégeage des particules est donc négligé au cours de la filtration le long du lit de sable. Cependant d'après l'étude réalisée sur *Chlorella vulgaris* une rétention a lieu en profondeur du filtre, et pas uniquement à sa surface via la formation du gâteau. Cette rétention constituerait en moyenne 10% de la rétention total par tronçon de 10 cm (*Figure 77*). Il est donc supposé ici qu'une rétention en profondeur du filtre a aussi lieu dans le cas d'une suspension micro-algale d'*H.triquetra*. Si la rétention n'est pas due au piégeage des particules dans les pores, il pourrait être due aux phénomènes d'adsorption entre les micro-algues et les grains de sable, comme l'observe Sabiri *et al.* (2012) lors de la filtration d'une suspension d'*H.triquetra* sur le même lit de sable.

### I.3.2. Filtre à sable bicouche

L'efficacité des deux filtres granulaires (monocouche et bicouche) est comparée en choisissant de maintenir constante la hauteur de la couche de sable et non l'épaisseur totale du filtre. Les autres conditions opératoires (débit de filtration et concentration en bloom reconstitué) sont les mêmes.

Au cours de la filtration dans le cas du FAS bicouche, la différence de pression de part et d'autre du lit reste constante et aucune formation de gâteau n'a par ailleurs été observée. Ceci corrobore l'hypothèse élaborée précédemment pour le FAS monocouche, concernant l'augmentation de la pression qui serait principalement due à la formation d'un gâteau. La couche d'anthracite permettrait donc d'éviter la formation d'un gâteau et par conséquent réduirait la perte de charge.

La taille des grains d'anthracite est supérieure à celle des grains de sable (diamètre moyen de 1,2 mm). Le rapport $d_{g(Anthracite)}/d_p$ est donc supérieur à 50 ce qui confirme la non formation d'un gâteau sur la surface du lit ainsi que l'effet négligeable du piégeage des micro-algues dans les pores de la couche d'anthracite (Mc Dowell-Boyer *et al.*, 1986 ; Benamar *et al.*, 2007). Seul le phénomène d'adsorption jouerait un rôle majoritaire dans la rétention des micro-algues. Pourtant le FAS bicouche retient autant de micro-algues que le FAS monocouche (*Figure 75*). L'absence de formation du gâteau semble être compensée par une plus grande capacité d'adsorption de l'anthracite par rapport au sable qui permettrait de retenir autant de micro-algues que le gâteau dans le cas du FAS monocouche. Il aurait été intéressant de réaliser un gradient de rétention, par prélèvement fractionné de la couche d'anthracite, comme réalisé pour le lit de sable pour les suspensions de *Chlorella vulgaris (Figure 77*), malheureusement cette détermination n'a pu être effectuée faute de temps.

De part ses capacités d'adsorption de l'anthracite, le FAS bicouche permet de retenir autant de micro-algues que le FAS monocouche tout en évitant à la fois la formation d'un gâteau à la surface du lit et l'augmentation de la différence de pression au cours de la filtration.

### I.3.3 Détermination des diamètres de pores moyens dans les couches d'anthracite et de sable

Des essais de perméamétrie avec de l'eau ont été réalisés sur les deux couches de sable et d'anthracite afin de déterminer la perméabilité des deux médias propres. Ainsi, les perméabilités ont été déterminées expérimentalement à partir de mesures de chute de pression en fonction de la vitesse superficielle (*Figure 79*). Les valeurs obtenues sont d'environ $9{,}51\ 10^{-11}$ ($m^2$) ~ 95 darcy pour le sable, et de $2{,}49\ 10^{-10}$ ($m^2$) ~ 250 darcy pour l'anthracite.

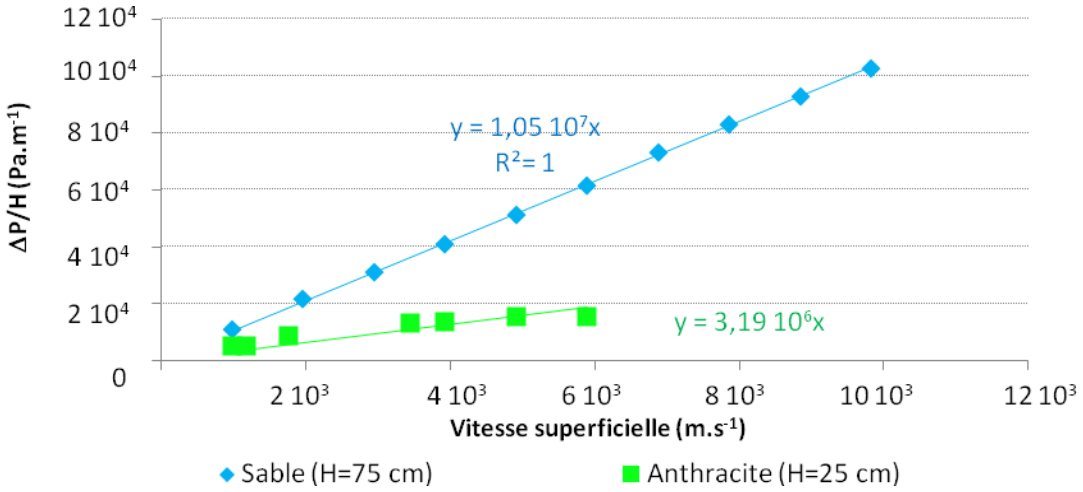



Figure 79: Détermination des perméabilités des couches de sable et d'anthracite à partir de l'évolution de la chute de pression en fonction de la vitesse superficielle.

L'empilement désordonné des particules d'anthracite ou de sable a une géométrie complexe qu'il est impossible de décrire rigoureusement. Pourtant, l'évaluation de la taille moyenne des pores avec des hypothèses simplificatrices peut être une information importante pour décrire le milieu. Le diamètre moyen des pores dans chacune des couches (anthracite ou sable) est estimé à partir de la relation suivante:

$$d_{pore} = \sqrt{\frac{32K}{\varepsilon}} \qquad \textit{Équation 45}$$

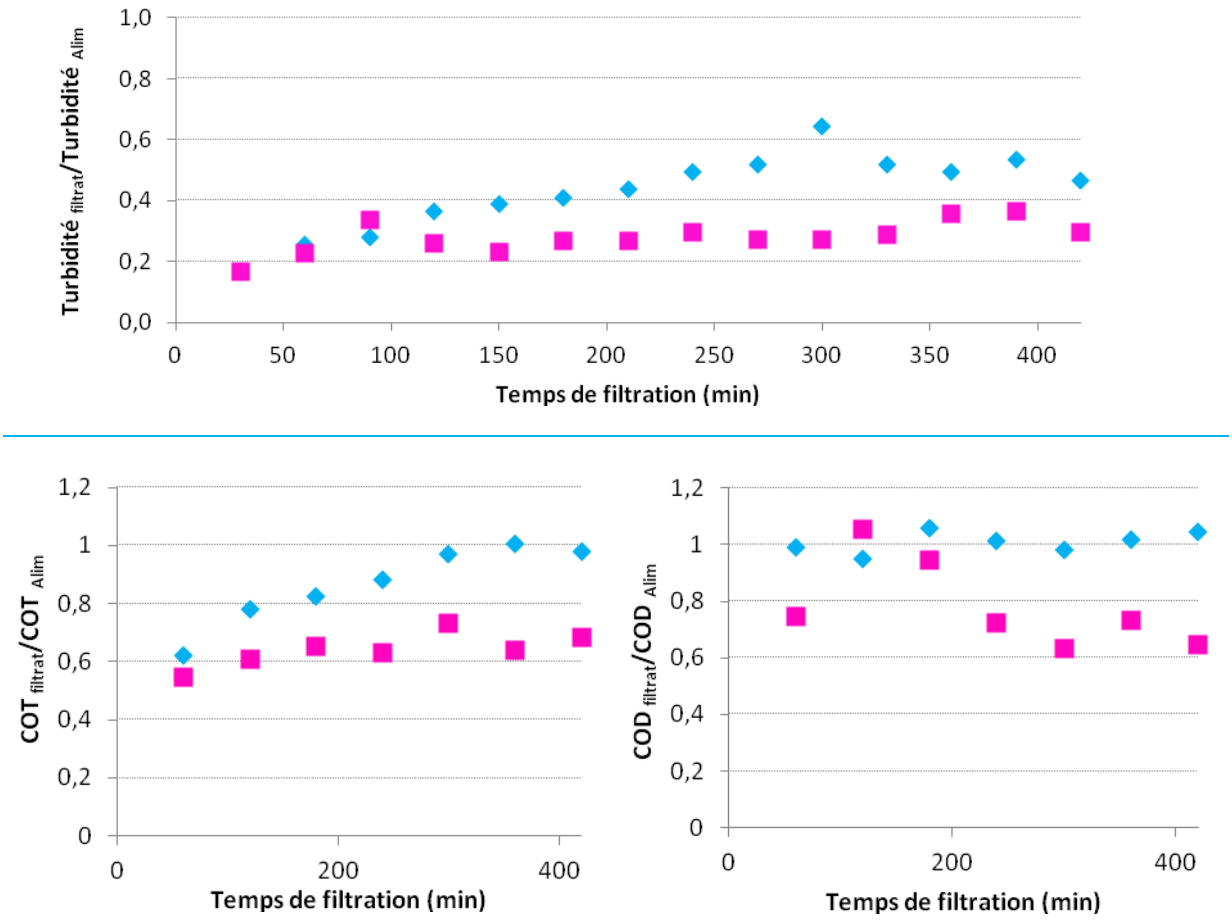
avec K la perméabilité du média filtrant ($m^2$)

Cette relation provient de l'association du modèle de pore de Kozeny-Carman pour un milieu poreux avec l'équation de Poiseuille valable en régime laminaire dans un tube.

Les valeurs de diamètre moyen obtenues sont égales à 125 et 84 µm respectivement pour l'anthracite et le sable. Il faut rappeler que pour la couche de sable, la taille moyenne des pores a été déterminée en utilisant une perméabilité sur une épaisseur de 70 cm. Si l'on tient compte du phénomène de ségrégation ayant eu lieu après la fluidisation, le tronçon supérieur du sable devrait être constitué des grains les plus fins. La région voisine de la surface du sable est alors beaucoup moins perméable que les couches situées en dessous. Ainsi, dans la zone d'entrée du lit de sable les pores sont beaucoup plus étroits que dans le reste du garnissage.

## I.4. Qualité du perméat obtenue

Les résultats des analyses de turbidité, COT, COD réalisées sur les filtrats sont présentées dans la *Figure 80*.




◆ Filtre à sable monocouche (Sable ; H= 75 cm)

■ Filtre à sable bicouche (Anthracite, H= 25 cm ; Sable, H=75 cm)

Figure 80: Qualité du filtrat obtenu pour le filtre à sable monocouche (◆) et bicouche (■) au cours des filtrations en termes de Turbidité, COT et COD

Les profils de turbidité et de COT obtenus sont similaires entre les filtrats du FAS monocouche et bicouche. La turbidité du filtrat et la teneur en COT dans les filtrats augmentent rapidement au début de la filtration et atteignent un palier en fin de filtration. La stabilisation de la concentration en COT et de la turbidité du filtrat interviennent au même moment que la stabilisation de la rétention en micro-algues. La variation de la turbidité et du COT dans le filtrat semble donc liée au taux de passage des micro-algues dans le filtre.

Concernant la teneur en COD, celle-ci reste constante et proche de la valeur du COD de l'alimentation pour le filtrat du FAS monocouche alors qu'elle diminue pour le filtrat du FAS bicouche avant la stabilisation La chute du COD dans le filtrat du filtre bicouche semble démontrer la plus grande capacité d'adsorption de celui-ci et donc de l'anthracite, par rapport au filtre monocouche.

D'une manière générale le FAS bicouche permet d'obtenir une eau de meilleure qualité que le FAS monocouche. Le FAS bicouche permet un abattement supérieur de la turbidité, du COT et du COD par rapport au filtre à sable monocouche (*Tableau 39*). Le filtre à sable bicouche permet une rétention de 70 %, 30 % et 22 % de respectivement la turbidité, le COT et le COD. L'épaisseur de la couche de sable étant maintenue la même pour les deux filtres, l'amélioration des performances de rétention est donc due à la couche d'anthracite située en amont du filtre bicouche et à sa capacité d'adsorption.

Tableau 39: Taux de rétention (%) des filtrations granulaires monocouche et bicouche lors de la filtration d'un bloom algal d'*H.triquetra* (15 000 ± 2 000 cellules.mL$^{-1}$)

| | FAS monocouche | FAS bicouche |
|---|---|---|
| Turbidité | 61 | 68 |
| COT | Non calculé* | 30 |
| COD | 0 | 22 |
| $UV_{254nm}$ | 28 | 26 |
| Micro-algues | 51 | 59 |

* : un dysfonctionnement survenu après la 7$^{ème}$ heure de filtration lors de l'essai du FAS monocouche entraînant un fort relargage de micro-algues dans le filtrat et donc une forte teneur en COT, ce qui empêche de déterminer le taux de rétention réel de COT.

Le taux de rétention des deux filtres est similaire concernant les substances humiques ($UV_{254nm}$). Il semblerait donc que l'anthracite ne permet pas de plus adsorber ces composées que le sable. Ces composés sont très peu retenus (26 - 28 %) et seront donc retrouvés dans l'alimentation de l'unité d'ultrafiltration.

La *Figure 81* montre la distribution en taille des particules présentes dans le filtrat du filtre à sable monocouche pour différents temps de filtration.

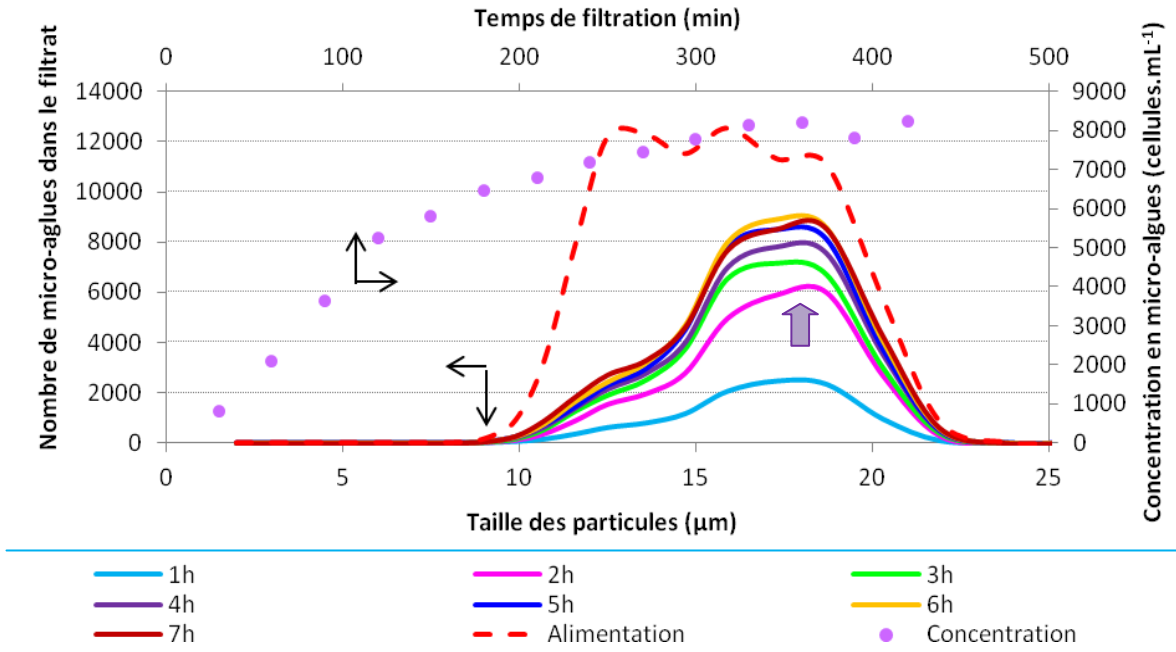



Figure 81: Distribution de taille des micro-algues dans le filtrat et évolution de la concentration en micro-algues dans le filtrat au cours de la filtration granulaire (FAS monocouche)

Les allures des courbes obtenues sont similaires pour le FAS bicouche (non montrés) et elles montrent qu'une augmentation importante du nombre de particules de taille égale à environ 16 µm a lieu au cours de la filtration puis tend vers une stabilisation au bout de 4 h. Ces particules ont une taille similaire à celle des cellules d'*H.triquetra*. Il semble donc, comme déjà évoqué lors du commentaire de la Figure 2, qu'au cours de la filtration le filtre laisse passer de plus en plus de cellules micro-algales puis il s'opère une stabilisation du taux de passage.

## I.5. Comparaison des performances des filtres à sable et de l'ultrafiltration

Certaines filières de dessalement d'eau de mer ont comme unique prétraitement avant osmose inverse, une filtration granulaire ou une ultrafiltration membranaire seule. Les performances des deux médias filtrants (FAS monocouche ou bicouche) sont donc comparées à celles de l'ultrafiltration. A noter que les blooms algaux reconstitués et filtrés par FAS monocouche, bicouche (*Tableau 38*) ou par ultrafiltration (*Tableau 33*) ont des caractéristiques proches mais évidemment pas semblables car à chaque fois re-préparés à partir d'une culture d'*H.triquetra* dont l'état physiologique évolue. Toutefois il apparait que le procédé d'ultrafiltration permet d'obtenir de meilleures rétentions pour les micro-algues et la turbidité (99,9 % et 98 %) comparées au FAS monocouche (51 % et 61 %) et au FAS bicouche (59 % et 68 %) (*Tableau 40*). Les filtres à sables bicouche et monocouche semblent en revanche mieux retenir les substances humiques que la filtration membranaire ; 28 %, 26 % et 11 % de

rétention de substances humiques pour respectivement la filtration sur sable monocouche, bicouche et l'ultrafiltration. La même différence de rétention entre les procédés est obtenue lors d'une comparaison d'un système Coagulation/Floculation/FAS contre la filtration membranaire en absence de bloom (Wolf *et al.*, 2005 ; Remize *et al.*, 2009). Les deux procédés n'ont donc pas les mêmes performances sur les mêmes composés. Les performances des procédés, pris individuellement ne sont pas très bonnes, du moins pour permettre une alimentation des modules d'osmose inverse. Il serait intéressant d'étudier un couplage FAS-UF qui permettrait de combiner les performances de rétention de chaque procédé.

Tableau 40 : Taux de rétention (%) obtenus pour les FAS monocouche et bicouche, et l'ultrafiltration lors de la filtration d'un bloom algal reconstitué d'*H.triquetra* (15 000 ± 2 000 cellules.mL$^{-1}$)

| Procédé | FAS monocouche | FAS bicouche | Ultrafiltration |
|---|---|---|---|
| **Turbidité** | 61 | 68 | 98 |
| **$UV_{254nm}$** | 28 | 26 | 11 |
| **COT** | Non calculé* | 30 | 0 |
| **COD** | 0 | 22 | - |
| **Micro-algues** | 51 | 59 | 99,9 |

* : un dysfonctionnement survenu après la 7$^{ème}$ heure de filtration lors de l'essai du FAS monocouche entraînant un fort relargage de micro-algues dans le filtrat et donc une forte teneur en COT, ce qui empêche de déterminer le taux de rétention réel de COT.

## II. Etude des performances de l'ultrafiltration lors de la filtration de filtrats issus des filtres à sable mono et bicouche

L'intégralité du filtrat obtenu par les filtrations granulaires (FAS monocouche et bicouche) a été récoltée et transvasée dans la cuve d'alimentation de l'unité d'ultrafiltration soit 240 L. Des analyses visant à caractériser la suspension d'alimentation de l'UF sont réalisées, les résultats sont présentés dans le *Tableau 41*.

Tableau 41 : Caractéristiques des filtrats issus des filtres à sable (monocouche et bicouche) et servant d'alimentation à l'ultrafiltration

| Filtrats | FAS monocouche | FAS bicouche |
|---|---|---|
| Turbidité (NTU) | 4,09 ± 0,10 | 2,02 ± 0,43 |
| $UV_{254nm}$ | 0,095 ± 0,01 | 0,08 ± 0,01 |
| COT ($mg_C.L^{-1}$) | 7,74 ± 0,50 | 3,06 ± 0,09 |
| COD ($mg_C.L^{-1}$) | 2,18 ± 0,02 | 2,84 ± 0,57 |
| *H. triquetra* (cellules.mL$^{-1}$) | 8430 ± 17 | 7351 ± 49 |

La concentration élevée en COT dans le filtrat issu du filtre à sable monocouche peut être expliquée par le dysfonctionnement survenu après la 7ème heure de filtration (c'est-à-dire à la fin de la filtration) qui a entraîné un relargage important de micro-algues dans le filtrat et donc une forte teneur en COT.

## II.1. Etude des performances hydrauliques

La *Figure 82* présente l'évolution de la résistance totale au cours de l'ultrafiltration :

- des deux filtrats issus des filtres à sable monocouche et bicouche
- de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues
- de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant d'*H.triquetra*

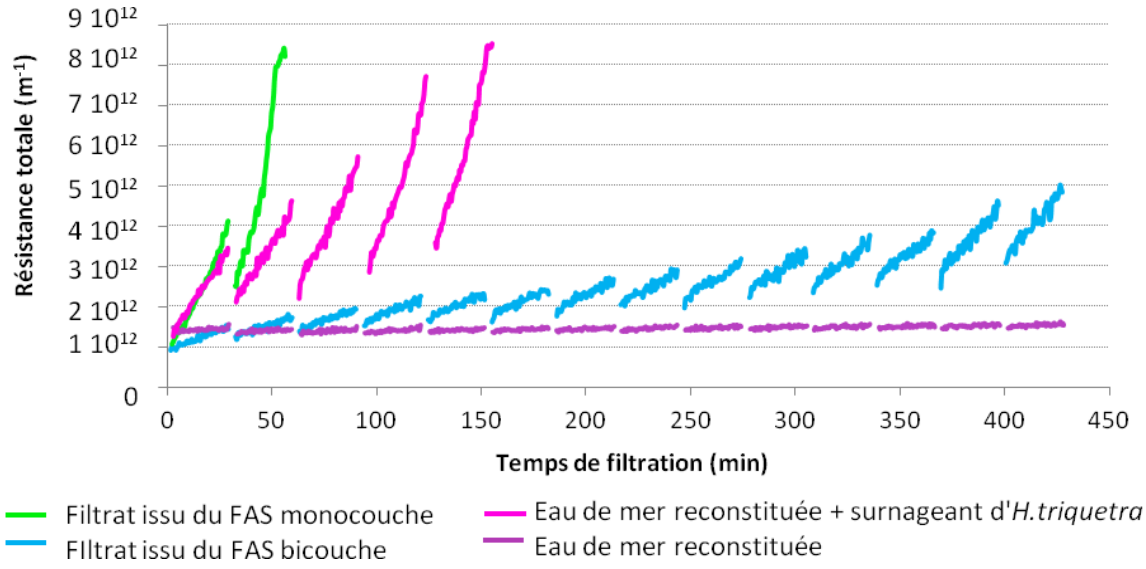



Figure 82: Evolutions de la résistance total au cours de l'ultrafiltration pour :
- les deux filtrats issus des filtres à sable monocouche et bicouche
- l'eau de mer reconstituée sans micro-algues
- l'eau de merreconstituée dopée en surnageant d'*H.triquetra*

Le filtrat issu de la filtration monocouche entraîne un colmatage de la membrane beaucoup plus important, la valeur plafond de la pression maximale admissible en entrée du module membranaire est atteinte dès le 2ème cycle de filtration, que celui issu du filtre à sable bicouche. Par conséquent l'ultrafiltration du filtrat provenant du filtre à sable bicouche a duré beaucoup plus longtemps (14 cycles) avant d'atteindre la pression maximale autorisée.

L'eau de mer reconstituée enrichie en surnageant de culture d'*H.triquetra*, est également plus colmatante que le filtrat issu du filtre à sable bicouche alors que leurs valeurs de turbidité, d'absorbance à l'$UV_{254nm}$ et de COT sont proches et égales respectivement à 3,99 ± 0,33 NTU, 0,09 ± 0,01, 2,78 ± 0,58 $mg_C.L^{-1}$ et 2,02 ± 0,43 NTU, 0,08 ± 0,01 et 3,06 ± 0,09 $mg_C.L^{-1}$. Le filtrat issu du

FAS bicouche contient même des micro-algues (7351 cellules.mL$^{-1}$) contrairement à l'eau de mer enrichie en surnageant. La concentration en micro-algues n'est donc pas un paramètre pertinent et suffisant pour prédire le caractère colmatant d'une suspension. En revanche, la quantité de composés organiques autres que les micro-algues mais dont la taille est supérieure à 0,7 µm pourraient renseigner sur le pouvoir colmatant d'une eau. En effet, dans notre étude, la teneur en COD, obtenu après passage d'un échantillon sur filtre de 0,7 µm, est quasi similaire dans les filtrats des deux FAS (2,18 ± 0,02 $mg_C.L^{-1}$ contre 2,84 ± 0,57 $mg_C.L^{-1}$). Le COT est en revanche beaucoup plus élevé dans le filtrat du FAS monocouche (7,74 ± 0,5 $mg_C.L^{-1}$ contre 3,06 ± 0,09 $mg_C.L^{-1}$) alors que la concentration en micro-algues est quasi similaire (8430 ± 17 cellules.mL$^{-1}$ contre 7351 ± 49 $mg_C.L^{-1}$). La valeur plus élevée en COT dans le filtrat du FAS monocouche semble donc être due aux composés dont la taille est supérieure à 0,7 µm ; composés qui pourraient donc contribuer au colmatage plus sévère de la membrane lorsque le filtrat issu du FAS monocouche est ultrafiltré.

Pour la suite du manuscrit, ne seront commentés que les résultats obtenus lors de l'ultrafiltration du filtrat issu du filtre à sable bicouche. Deux cycles d'ultrafiltration (cas du filtrat issu du filtre à sable monocouche) ne sont pas suffisants pour évaluer une évolution de la qualité des perméats ou de l'efficacité des rétro-lavages. Suite à l'ultrafiltration du filtrat issu du filtre à sable bicouche, il a été calculé les résistances de colmatage total, réversible et résiduel, le rapport entre les résistances de colmatage résiduel et total pour chaque cycle de filtration ainsi que la résistance de colmatage résiduel cumulée au cours de la filtration (*Figure 83*).

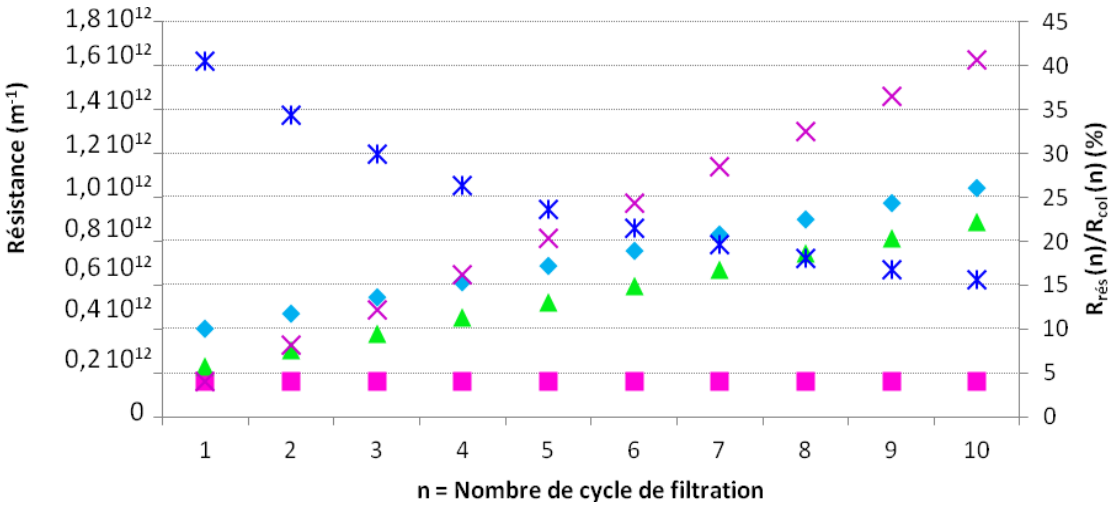



Figure 83: Evolution au cours de l'ultrafiltration du filtrat issu du filtre à sable bicouche:
- des résistances de colmatage total ($R_{cot}$ (n) ; ◆), réversible ($R_{rév}$ (n) ; ▲)et résiduel ($R_{rés}$ (n) ; ■)
- du rapport entre la résistance de colmatage résiduel ettotal ($R_{rés}$ (n)/ $R_{col}$ (n) ;✳)
- de la résistance de colmatage résiduel cumulée ($R_{rés}$ cumulée ; ×)

La résistance de colmatage résiduel par cycle de filtration est constante ce qui implique que la résistance de colmatage résiduel cumulée augmente linéairement au cours du temps. Le même résultat a été obtenu pour les eaux de mer reconstituées sans micro-algues, enrichies en culture d'*H.triquetra* (cas du bloom R ①) et dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*.L'augmentation des résistances de colmatage total et réversible obtenues pour chaque cycle de filtration est linéaire au début de la filtration puis s'infléchie. La part prise par le colmatage résiduel sur le colmatage total diminue pour chaque cycle de filtration. Pour le 1$^{er}$ cycle de filtration, 41% du colmatage total est résiduel alors qu'il passe à 15% au 10$^{ème}$ cycle. Le colmatage résiduel pourrait être dû au blocage partiel des pores et à de l'adsorption puisque ces phénomènes sont en principe non réversibles par simple rétro-lavage à l'eau.L'augmentation de la fraction réversible du colmatage au cours de la filtration peut être due à la formation d'un gâteau hétérogène compressible, de plus en plus épais mais dont la majeure partie est éliminable par les rétro-lavages.

## II.2. Etude de la qualité de l'eau produite

Les valeurs de $SDI_{15}$, de turbidité ainsi que la concentration en COT et l'absorbance à 254 nm des perméats obtenus lors de l'ultrafiltration du filtrat issu du filtre à sable bicouche sont regroupées à la *Figure 84.* Les concentrations moyennes des perméats d'ultrafiltration des filtrats issus des FAS sont présentées dans le *Tableau 42*.

Les valeurs de $SDI_{15}$ obtenues au cours de la filtration semblent constantes à 3,2 ± 0,3 %/min. L'étape d'ultrafiltration permet donc de diminuer le pouvoir colmatant de l'eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra*, contrairement au procédé de filtration granulaire. La valeur moyenne du $SDI_{15}$ est similaire à celle obtenue lors de l'ultrafiltration d'une eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* (3,1 ± 0,3 % /min). Cependant, les valeurs obtenues sont très proches des valeurs limites en dessous desquelles il est envisageable d'alimenter les modules spirales d'osmose inverse sans entraîner un colmatage trop important.

La turbidité fluctue au cours des perméats récoltés. La valeur moyenne obtenue sur tous les perméats est de 0,77 ± 0,30 NTU. La turbidité est réduite de 93% contre 61 % avec l'étape de filtration sur sable seule. En revanche, le couplage $FAS_{bicouche}$-UF ne permet pas d'améliorer le taux d'abattement de la turbidité par rapport à une ultrafiltration seule, puisqu'ils sont compris entre 88 et 98% lors de l'UF des blooms (R①, R②, R③)cad à des valeurs proches voires supérieures à celles obtenues dans l'expérience $FAS_{bicouche}$-UF (93%). La valeur moyenne de la turbidité obtenue avec le couplage $FAS_{bicouche}$-UF reste légèrement supérieure à celle requise pour une eau d'alimentation des modules d'osmose inverse (0,5 NTU)

Mise à part dans le perméat issu du premier cycle de filtration, les concentrations en COT dans les perméats semblent constantes à 3,9 ± 1,4 $mg_C.L^{-1}$ tout au long de la filtration. Les gammes de concentration en COT obtenues dans les perméats sont similaires que ce soit pour lesfiltrations couplées ($FAS_{monocouche}$-UF et $FAS_{bicouche}$-UF) des blooms reconstitués ou pour l'ultrafiltration d'eau de mer enrichie en surnageant de culture d'*H.triquetra.*

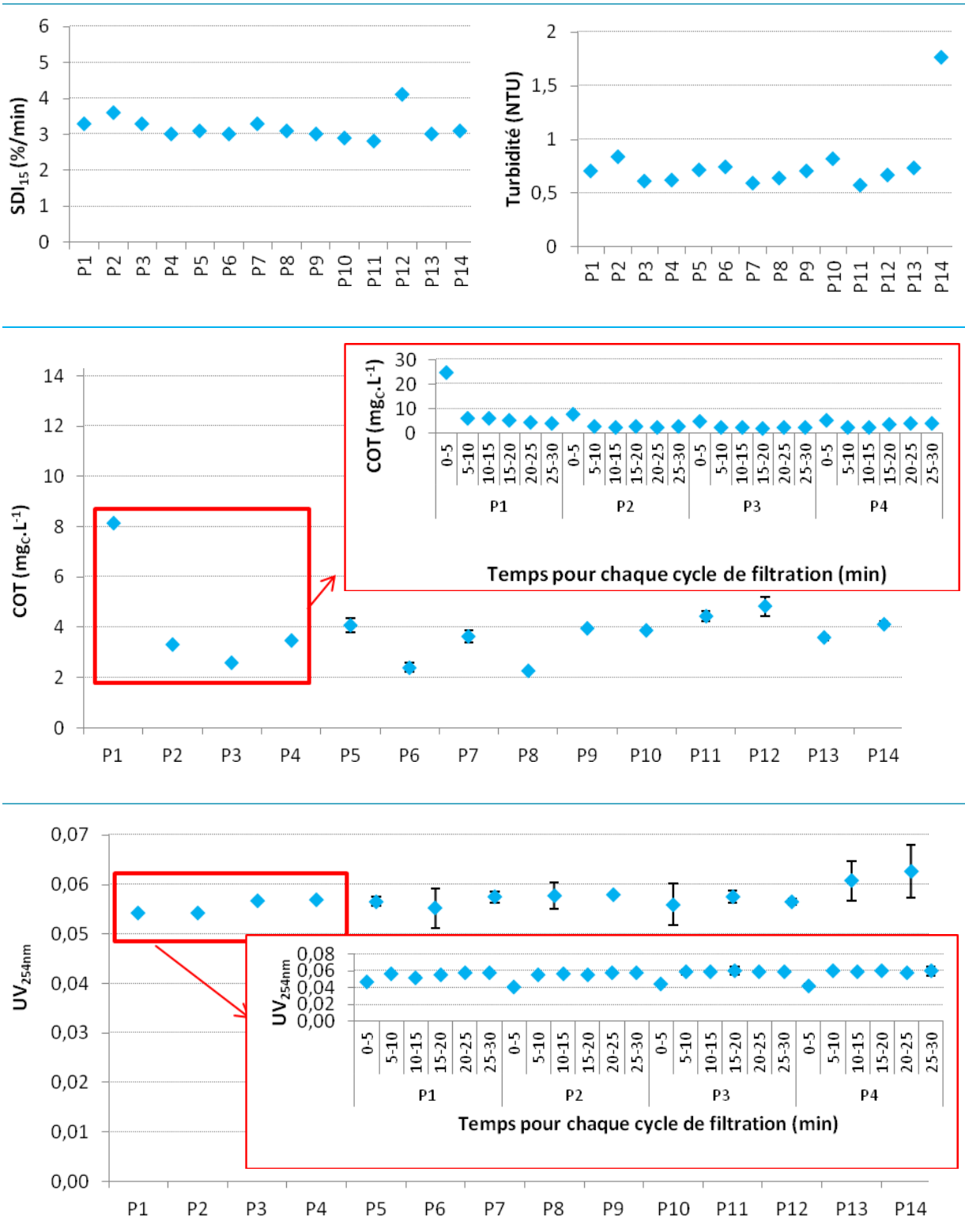

SDI15 (%/min)
Turbidité (NTU)
COT (mgC.L-1)
UV254nm
P1 P2 P3 P4 P5 P6 P7 P8 P9 P10 P11 P12 P13 P14
0-5 5-10 10-15 15-20 20-25 25-30
Temps pour chaque cycle de filtration (min)

Figure 84: Qualité des perméats obtenus à l'issu du couplage $FAS_{bicouche}$-UF en termes de : a) $SDI_{15}$ (%/min), b) Turbidité (NTU), c) COT ($mg_C.L^{-1}$) et d) $UV_{254nm}$. Cas du filtrat issu du filtre à sable bicouche

Les valeurs d'absorbances à 254 nm des perméats semblent augmenter légèrement au cours des séquences de filtration. Une légère augmentation des substances humiques dans les perméats est donc probable. Les valeurs d'absorbances à 254 nm sont plus faibles avec un couplage que lors d'une filtration granulaire (monocouche ou bicouche) seule. Le couplage FAS-UF permet donc d'abaisser de 20% supplémentaire par rapport à l'ultrafiltration seule, les teneurs des substances humiques dans les perméats.

Tableau 42 : Composition des filtrats des FASmonocouches et bicouche et des perméats des $FAS_{monocouche}$-UF et $FAS_{bicouche}$-UF

| Sorties | $FAS_{monocouche}$ | $FAS_{monocouche}$-UF | $FAS_{bicouche}$ | $FAS_{bicouche}$-UF |
|---|---|---|---|---|
| Turbidité * (NTU) | 4,09 ± 0,10 | 0,27 ± 0,10 | 2,02 ± 0,43 | 0,77 ± 0,30 |
| $SDI_{15}$ (%/min) | > 6,6 | 4,8 ± 0,5 | >6,6 | 3,2 ± 0,3 |
| $UV_{254nm}$ | 0,10 ±0,01 | 0,06 ± 0,01 | 0,08 ± 0,01 | 0,06 ± 0,01 |
| COT ($mg_C.L^{-1}$) | 7,74 ± 0,50 | 3,38 ± 0,12 | 3,06 ± 0,09 | 3,91 ± 1,43 |
| *H.triquetra* (cellules.$mL^{-1}$) | 8430 ± 17 | | 7351 ± 49 | |

Les performances du couplage $FAS_{bicouche}$-UF sont comparables à celles obtenues avec un système DAF (dissolved air flottation)-UF (Guastalli *et al.* (2013)). Le couplage DAF-UF permettrait d'obtenir des rétentions en termes de turbidité, $UV_{254nm}$, et COD respectivement de 98 %, 29 % et 18 % en cas de faible présence de micro-algues (332 ± 302 cellules/mL).

## Conclusion

Un récapitulatif des qualités des eaux obtenues après chaque étape du couplage dans le cas des deux filtres à sable utilisés est présenté *Figure 85.*

Le couplage FAS-UF permet d'augmenter la rétention en COT et en substances humiques, sans pourtant avoir un impact significatif sur le $SDI_{15}$ ou la turbidité comparé à une étape d'ultrafiltration seule.

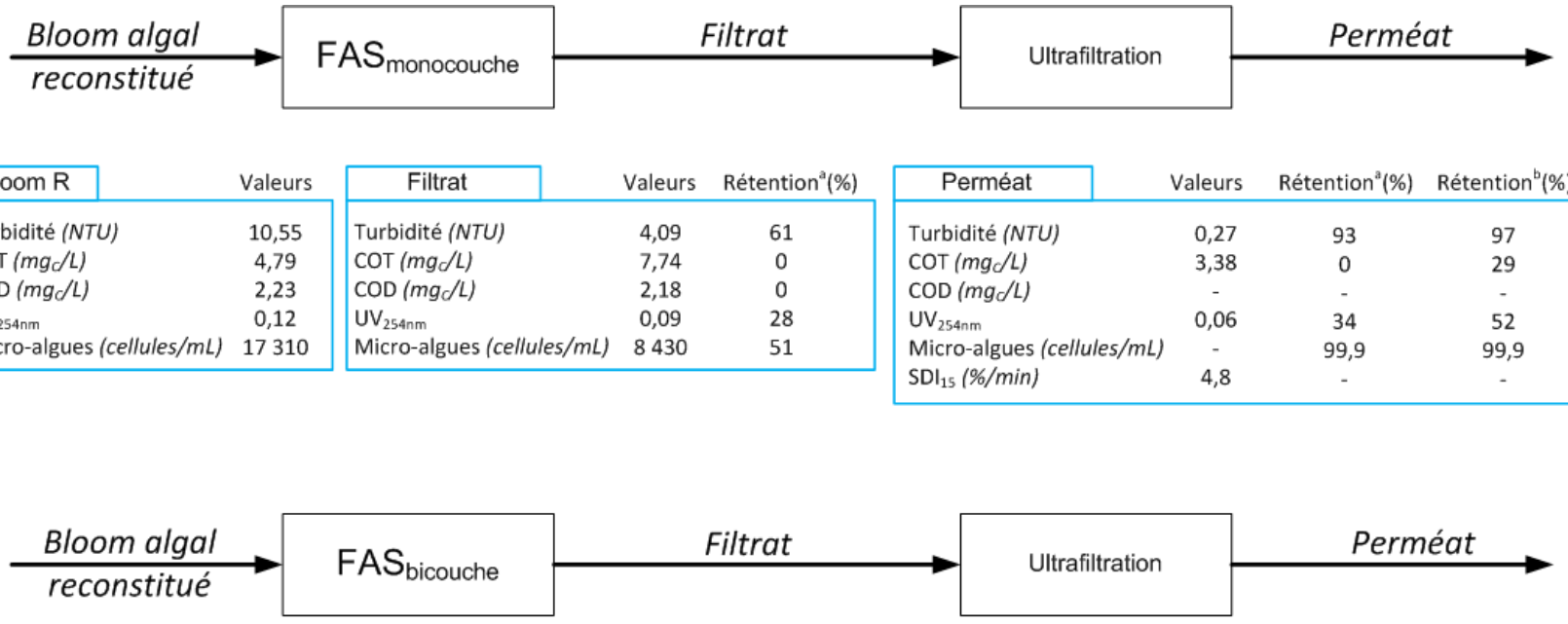
Le couplage $FAS_{bicouche}$-UF permet d'obtenir un perméat de meilleure qualité comparé au couplage $FAS_{monocouche}$-UF. Toutefois, un colmatage important de la membrane apparaît après 7 h d'ultrafiltration du filtrat issu du filtre à sable bicouche, imposant l'arrêt du pilote.

Le pré-traitement par un filtre à sable bicouche permet de retarder le colmatage de la membrane. Les rétro-lavages du FAS bicouche nécessitent moins d'eau que pour le FAS monocouche ; les particules d'anthracite étant plus légères que les grains de sable, leur mise en suspensions lors du nettoyage demande un débit minimal de fluidisation beaucoup plus faible, donc une consommation d'eau et d'énergie moindre. Malgré les capacités de rétention particulaire identiques pour les deux filtres (monocouche et bicouche), du point de vue énergétique, le FAS bicouche serait plus économique que le FAS monocouche.

Le couplage $FAS_{bicouche}$-UF pourrait être un système de prétraitement intéressant lors de l'apparition d'un bloom algal dans l'eau de mer. Cependant, le couplage pourrait être amélioré notamment du point de vue de l'étape du FAS bicouche. En effet, il pourrait être intéressant d'étudier les performances d'un tel filtre en augmentant la hauteur de la couche d'anthracite par rapport au lit de sable et de vérifier s'il y a une augmentation de la rétention du COT et des molécules absorbant à 254 nm. La recherche d'un matériau granulaire plus adsorbant du point de vue des matières organiques pourrait aussi être intéressant pour former un filtre granulaire bicouche (Voutchkov, 2010).

Lors du couplage FAS-UF, les teneurs en COT, en substances humiques et la valeur du $SDI_{15}$ des perméats produits restent encore trop importantes pour permettre une alimentation des modules d'osmose inverse. Une étape supplémentaire s'avère donc nécessaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse. Elle permettrait d'abaisser les teneurs en matières organiques dans l'eau d'alimentation de

l'osmose inverse. Le procédé choisi pour cette étape est le procédé de nanofiltration.




| Bloom R | Valeurs |
|---|---|
| Turbidité *(NTU)* | 10,55 |
| COT *($mg_C/L$)* | 4,79 |
| COD *($mg_C/L$)* | 2,23 |
| $UV_{254nm}$ | 0,12 |
| Micro-algues *(cellules/mL)* | 17 310 |

| Filtrat | Valeurs | Rétention[a](%) |
|---|---|---|
| Turbidité *(NTU)* | 4,09 | 61 |
| COT *($mg_C/L$)* | 7,74 | 0 |
| COD *($mg_C/L$)* | 2,18 | 0 |
| $UV_{254nm}$ | 0,09 | 28 |
| Micro-algues *(cellules/mL)* | 8 430 | 51 |

| Perméat | Valeurs | Rétention[a](%) | Rétention[b](%) |
|---|---|---|---|
| Turbidité *(NTU)* | 0,27 | 93 | 97 |
| COT *($mg_C/L$)* | 3,38 | 0 | 29 |
| COD *($mg_C/L$)* | - | - | - |
| $UV_{254nm}$ | 0,06 | 34 | 52 |
| Micro-algues *(cellules/mL)* | - | 99,9 | 99,9 |
| $SDI_{15}$ *(%/min)* | 4,8 | - | - |




| Bloom R | Valeurs |
|---|---|
| Turbidité *(NTU)* | 6,34 |
| COT *($mg_C/L$)* | 4,35 |
| COD *($mg_C/L$)* | 3,63 |
| $UV_{254nm}$ | 0,11 |
| Micro-algues *(cellules/mL)* | 1 7830 |

| Filtrat | Valeurs | Rétention[a](%) |
|---|---|---|
| Turbidité *(NTU)* | 2,02 | 68 |
| COT *($mg_C/L$)* | 3,06 | 30 |
| COD *($mg_C/L$)* | 2,84 | 22 |
| $UV_{254nm}$ | 0,08 | 26 |
| Micro-algues *(cellules/mL)* | 7 351 | 59 |

| Perméat | Valeurs | Rétention[a](%) | Rétention[b](%) |
|---|---|---|---|
| Turbidité *(NTU)* | 0,77 | 62 | 87 |
| COT *($mg_C/L$)* | 3,91 | 0 | 10 |
| COD *($mg_C/L$)* | - | - | - |
| $UV_{254nm}$ | 0,06 | 32 | 50 |
| Micro-algues *(cellules/mL)* | - | 99,9 | 99,9 |
| $SDI_{15}$ *(%/min)* | 3,2 | - | - |

[a]: Rétention calculée par rapport à l'entrée du procédé [b]: Rétention calculée par rapport aux valeurs du bloom algal reconstitué

Figure 85 : Récapitulatif de la qualité des blooms algaux reconstitués ainsi que des filtrats et perméats obtenus lors des deux couplages FAS (monocouche et bicouche)-UF

# Chapitre 6 : Utilisation de la nanofiltration (NF) comme prétraitement dans la filière de dessalement d'eau de mer par osmose inverse : travaux préliminaires

L'objectif de cette partie est d'envisager la mise en place d'une étape de nanofiltration entre les étapes d'ultrafiltration et le premier étage d'osmose inverse dans le but d'abattre plus de matières organiques pour limiter le colmatage et la formation de biofilm sur la membrane d'osmose inverse.

L'utilisation de la nanofiltration pour filtrer de l'eau de mer (forte teneur en sels) est nouveau, présente un caractère original, et peu de travaux ont été rapportés dans ce domaine. Cette partie représente donc une étude préliminaire pour envisager la NF comme prétraitement d'eau de mer dans les usines de dessalement.

Avant de réaliser un test de performances de la nanofiltration en termes de rétention des matières organiques sur une eau de mer reconstituée, il est nécessaire de sélectionner une membrane. Le choix se réaliser à l'aide de simulation via le logiciel ROSA$^{TM}$. Les simulations seront confrontées à des expériences réelles pour valider le choix de la membrane issus des simulations. Les paramètres de fonctionnement seront déterminés avant de réaliser la filtration d'eau de mer reconstituée ultrafiltrée. Enfin pour aller plus loin, une autopsie membranaire du module de NF90 utilisée sera effectuée pour étudier le colmatage survenu sur la membrane.

## I. Sélection de la membrane de nanofiltration

Les membranes de nanofiltration sont des membranes microporeuses. Leur seuil de coupure est compris entre 200 et 1000 Da, ce qui permet retenir des molécules qui ont un poids moléculaire supérieur à leur seuil de coupure, c'est à dire une taille supérieure ou égale à 1nm. Les membranes de nanofiltration peuvent à la fois retenir les matières organiques mais aussi une partie des sels notamment les ions divalents (Aimar *et al.*, 2010)

L'étude de la nanofiltration comme opération de prétraitement d'eau de mer avant osmose inverse comprend donc deux aspects :

- la rétention des matières organiques dissoutes présente dans l'eau de mer après une étape d'ultrafiltration située en amont. Comme vu précédemment, l'étape d'ultrafiltration ne retient pas toute la matière organique dissoute qui colmaterait les membranes d'osmose inverse (OI), nécessitant des nettoyages et de la maintenance supplémentaire, augmentant les coûts de production. Une étape de nanofiltration entre l'UF et l'OI permettrait de réduire la teneur en matière organique dissoute dans l'eau de mer, de fournir une eau de meilleure qualité du point de

vue organique pour l'osmose inverse ($SDI_{15}$ < 3 notamment) et donc de réduire les nettoyages, les coûts de fonctionnement et augmenter la durée de vie des membranes.

- la rétention des sels qui permettrait un dessalement partiel de l'eau de mer (notamment des ions divalents vis-à-vis des ions monovalents). L'obtention d'une eau de mer moins salée en alimentation de l'osmose inverse et donc d'une pression osmotique plus faible que la pression osmotique théorique d'une eau de mer (environ 28 bar), apporterait une diminution de la pression de fonctionnement de l'étape de dessalement par OI, un gain d'énergie et une préservation du colmatage dans le temps des modules d'OI. L'avantage d'une rétention partielle et sélective des ions présents dans l'eau de mer fait l'objet d'études de mise en place de la nanofiltration comme remplacement du premier étage d'osmose depuis une dizaine d'années (Almoudi 2003 ; Pontié *et al.*, 2013). Cette nouvelle approche permettrait d'obtenir une eau de bonne qualité pour le deuxième étage d'OI avec un taux de conversion plus élevé (jusqu'à 20% sur le premier étage et supérieur à 50% sur l'étape de dessalement) et une pression efficace plus faible qu'en OI. La nanofiltration présente donc de sérieux avantages pour le prétraitement d'eau de mer.

Pour réaliser les essais de nanofiltration afin de mettre au point un prétraitement d'eau de mer avant OI, il est nécessaire de choisir une membrane adéquate. La sélection d'une membrane de NF doit prendre en compte les deux aspects évoqués précédemment, à savoir être performante à la fois vis-à-vis de la rétention des matières organiques mais aussi vis-à-vis de la rétention des sels.

Trois membranes sont comparées par la suite : NF200, NF270 et NF90. En termes de rétention de matières organiques dissoutes, celles-ci ont un poids moléculaires généralement supérieurs à 150 Da et inférieures à 10 000 Da (Violleau *et al.*, 2005) et devraient être donc majoritairement retenues par les membranes de NF. La comparaison est donc surtout réalisée du point de vue des sels et de la double utilisation de la nanofiltration comme remplacement du 1$^{er}$ étage d'osmose inverse en plus de la rétention de la matière organique.

Le choix de la membrane se fait avec l'utilisation du logiciel de simulation ROSA™ développé par la société *DOW Chemicals*. Ce programme a été choisi car il s'agit du plus performant du marché. En effet, il montre le plus faible écart entre les expérimentations et les simulations (Dach, 2008) et il est utilisé par les industriels (bureaux d'étude) afin de dimensionner les futures installations d'osmose inverse. Les membranes accessibles par le logiciel et qui seront toutes testées sont les membranes NF90, NF200 et NF270. Les paramètres de simulations ont été présentés dans le chapitre 2, § III.1.3.

La sélection est réalisée en comparant les 3 membranes de nanofiltration selon deux critères : la perméabilité (qui reflète leur capacité de production) et la rétention des sels pour une eau de mer artificielle.

Dans une démarche progressive, les membranes sont d'abord testées en simulant une eau salée contenant du NaCl (35 g/L) et ensuite en simulant une eau salée contenant du sel INSTANT OCEAN™ (35 $g.L^{-1}$). La dernière eau salée représente la base minérale de l'eau de mer reconstituée sans micro-algue, elle a la particularité de contenir d'autres ions, notamment des ions divalents ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $SO_4^{2-}$), en plus de NaCl et se rapproche donc plus de la composition d'une eau de mer naturelle. La composition ionique de l'eau utilisée en simulation est présentée dans le chapitre 2, § III.1.2.

Cette partie va aussi permettre de valider l'utilisation du logiciel ROSA™ en nanofiltration pour la filtration de l'eau de mer. En effet cette approche semble nouvelle puisque le logiciel ROSA™ n'a été utilisé à notre connaissance dans le cas de la nanofiltration que pour des simulations d'eaux saumâtres (Pontié *et al.*, 2008). Deux essais ont été réalisés pour comparer avec les résultats obtenus lors de simulations. Un essai sur une membrane de NF200 pour une solution salée de NaCl (35 $g.L^{-1}$) et un essai sur une membrane NF90, pour une eau de mer reconstituée sans micro-algues dont la base minérale de sel est constituée par le sel INSTANT OCEAN™ à 35 $g.L^{-1}$.

## I.1. Perméabilité à l'eau salée avec du sel INSTANT OCEAN™ à 35 $g.L^{-1}$

Les perméabilités obtenues pour les différentes simulations et les différents essais expérimentaux sont présentés dans le *Tableau 43*. Pour les deux types d'eau simulées (NaCl et INSTANT OCEAN™ (35 $g.L^{-1}$)), les membranes peuvent être classées de la plus perméable à la moins perméable selon l'ordre suivant : NF270 >NF200 > NF90. En se basant sur le seul critère de la perméabilité aux eaux salées, la membrane NF270 présente donc les meilleures performances théoriques.

Tableau 43: Perméabilité déterminée pour les trois membranes NF90, NF200 et NF270 simulées, les membranes NF90 et NF200 testées expérimentalement pour une solution de NaCl et une solution INSTANT OCEAN™ à 35$g.L^{-1}$

| Perméabilité ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$) | **$NF90_{simulée}$** | **$NF200_{simulée}$** | **$NF270_{simulée}$** | **$NF90_{exp}$** | **$NF200_{exp}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl (35 $g.L^{-1}$) | 1,0 ± 0,1 | 1,0 ± 0,1 | 1,5 ± 0,1 | Nd | 1,8 ± 0,2 |
| INSTANT OCEAN™ (35 $g.L^{-1}$) | 1,2 ± 0,1 | 1,3 ± 0,1 | 1,8 ± 0,1 | 2,1 ± 0,2 | nd |
| Ecart (%) | 20 | 30 | 20 | 75 | 80 |

nd : non déterminé

Les expériences réalisées sur les membranes NF90 et NF200 comparées aux simulations montrent un écart de 75% à 80% pour respectivement la NF90 dans le cas de l'eau salée INSTANT OCEAN™ et la NF200 dans le cas de l'eau salée NaCl. Cet écart peut être attribué aux limites du modèle de transfert de matière ROSA™ qui ne tient pas compte de la convection, le flux de perméat calculé en simulation apparaît ainsi plus faible qu'en réalité. De plus, comme rapporté par Ventresque *et al.* (2000), les membranes NF200 et NF90 possèdent une couche greffée de groupements $–SO_3^-$, ce qui lui

confère une propriété hydrophile très marquée que n'intègre pas ROSA™ dans son modèle et dont la conséquence est des perméabilités aux deux eaux salées plus importantes que celles simulées.

## I.2. Rétention à l'eau salée avec du sel INSTANT OCEAN™ à 35 g.L$^{-1}$

En termes de meilleures capacités de rétention, les membranes peuvent être classées de la manière suivante : NF90 > NF200 > NF270 pour les deux types d'eaux salées simulées (*Figure 86*). La membrane NF90 présente donc la meilleure rétention des sels. L'ordre de performance est l'inverse de celui des perméabilités aux eaux salées observées précédemment. En effet, une augmentation de la perméabilité se fait au détriment de la rétention (Aimar *et al.*, 2010 ; Leparc, 2010).

Selon les fiches techniques des membranes, la membrane NF90 a un faible passage (grande rétention) en sel, la NF200 a un passage en sels moyen et la NF270 a un passage en sel important. Les propriétés des membranes expliquent l'ordre des rétentions. La différence entre les membranes s'explique par leurs porosités différentes. La NF270 est la membrane la plus poreuse (Seuil de coupure : 300 Da) avec la plus faible rétention et la plus grande perméabilité. A l'inverse, la NF90 (Seuil de coupure : 150 Da) a la plus grande rétention et une faible perméabilité alors que la NF200 (Seuil de coupure : 200 Da) se situe entre les deux.

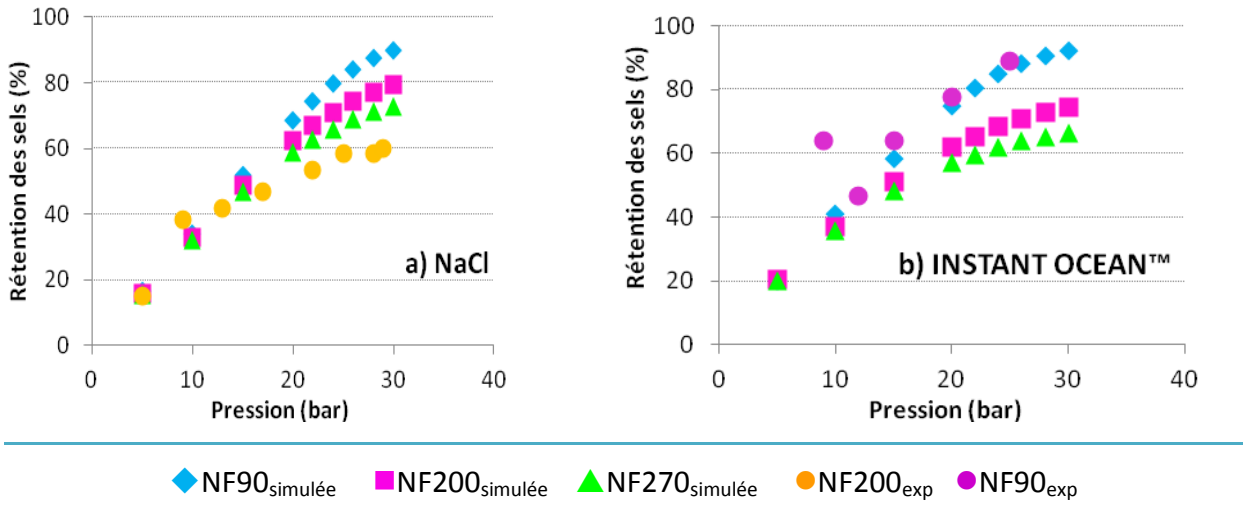



Figure 86: Rétention des sels en fonction de la pression appliquée pour les NF90, NF200 et NF270 simulées et la membrane NF200 testée expérimentalement pour l'eau salée NaCl (35 g.L$^{-1}$) (a)) et la membrane NF90 testée expérimentalement pour l'eau salée INSTANT OCEAN™ (b))

Dans le cas d'une eau salée INSTANT OCEAN™ les taux de rétention obtenus pour la NF200 et la NF270 sont plus faibles que pour l'eau salée NaCl (*Figure 86* a) et b)). La présence d'ions divalents dans l'eau salée contribue à diminuer le taux de rétention pour les membranes NF200 et NF270. La différence observée peut s'expliquer par deux effets :

- L'effet Donnan, comme rapporté par Conlon *et al.* (1989). Les membranes de nanofiltration retiennent presque totalement les ions divalents car leur énergie d'hydratation est plus importante (en valeur absolue) que celle des ions monovalents. Ceci crée un déséquilibre de charge à la surface de la membrane qui a pour conséquence, afin de conserver l'électro-neutralité de l'ensemble, une fuite d'ions monovalents pour compenser le déséquilibre (effet Donnan). Cela se traduit par une diminution de la rétention dans le cas de l'eau salée INSTANT OCEAN™, contrairement à la rétention observée pour l'eau salée en NaCl seul.
- La pression osmotique de l'eau salée INSTANT OCEAN™ est plus importante que celle d'une eau salée NaCl car l'eau salée INSTANT OCEAN™ contient plus d'ions (divalent notamment) qui ont pour effet d'augmenter la pression osmotique. Ceci augmente le gradient de concentration des ions de part et d'autre de la membrane et induit une baisse de la rétention par un passage des sels plus important (Loi de Fick).

Les résultats obtenus pour l'essai réel de la NF200 sur l'eau salée NaCl (35 $g.L^{-1}$) montrent un écart de rétention par rapport à la simulation. La rétention est plus faible pour l'essai réel (58 % à 25 bar) que pour la simulation (73 % à 25 bar). L'écart entre l'essai réel et la simulation provient du fait que le logiciel ROSA™ ne prend pas en compte la convection dans le modèle du simulateur qui est essentiellement basé sur le modèle de transfert de matière de type solubilisation-diffusion, typique de l'OI.

Cependant pour la membrane NF90 aucun écart franc n'est observé entre le test réel et avec de l'eau salée INSTANT OCEAN™ (35 $g.L^{-1}$) et les simulations. Le phénomène de convection est lié à la porosité de la membrane. Plus la membrane est poreuse, plus la part de convection est importante. La membrane NF90 est la moins poreuse des trois membranes testées, ce qui implique une contribution du phénomène de convection moindre qui peut ne pas engendrer de différence notoire entre le test réel et la simulation. Ainsi la membrane NF90 a un comportement proche de l'OI, avec un caractère convectif moins marqué que les 2 autres membranes (Dach H., 2008; pour de l'eau saumâtre)

Il est donc intéressant d'étudier plus précisément la part de la convection et de la diffusion du transfert de soluté à travers la membrane (Modèle SKK, Chapitre 2, § III.4.) pour les membranes testées et pour les deux types d'eaux de mer testées.

## I.3. Mécanismes de transfert de matière des membranes de NF étudiées

La *Figure 87* représente la concentration en sel dans le perméat (Cp) en fonction de $1/J_p$ en simulation pour les trois membranes NF90, NF200 et NF270 et également pour la membrane NF90 testée expérimentalement et une membrane d'osmose inverse (SW30) à titre de comparaison avec une membrane dense. Cette représentation sert à distinguer la part diffusionnelle et convective du transfert

de soluté à travers la membrane (Modèle SKK, Chapitre 2, § III.4.) Le transport de soluté à travers les membranes se fait par solubilisation-diffusion et par convection, comme rapporté par Ould Mohamedou *et al.* (2010 a)) et Lo *et al.* (2008). Les modules testés sont bien des modules de NF puisque l'ordonnée à l'origine est non nulle ce qui implique une part de transfert convectif dont l'origine est la porosité de la membrane. Comme montré pour la SW30 simulée, cette partie convective n'existe pas ($C_v$=0) en osmose inverse par exemple puisqu'il s'agit d'une membrane dense.

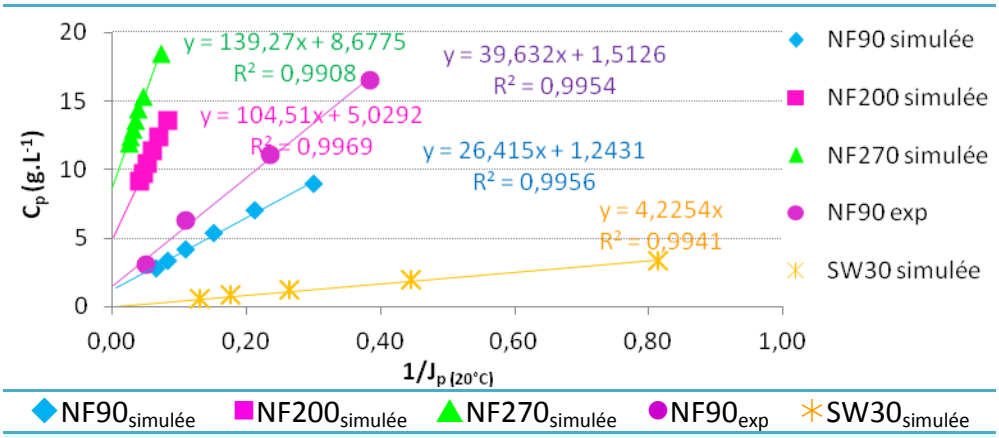



Figure 87: $C_p=f(1/J_{p(20°C)})$ pour les membranes NF90, NF200, NF270 et SW30 simulées et la NF90 réalisée expérimentalement avec de l'eau salée INSTANT OCEAN™ (35 $g.L^{-1}$)

Les valeurs de $C_{conv}$ et $J_{diff}$ obtenues lors de nos essais sont regroupées dans le *Tableau 44*. Comme la membrane NF270 est la membrane la plus poreuse, après la membrane NF200 et après la membrane NF90, il est donc logique d'observer que la part la convection est la plus importante dans le cas de la NF270 que la NF200, elle-même plus importante que la NF90 et cela pour les deux types d'eaux salées.

Tableau 44: Valeurs de $C_{conv}$ et $J_{diff}$ obtenues pour les membranes testées pour les deux types d'eaux salées à 35 $g.L^{-1}$

| *NaCl* | **NF90 simulée** | **NF200 simulée** | **NF270 simulée** | **NF200 exp** |
|---|---|---|---|---|
| $C_{conv}$ ($g.L^{-1}$) | 1,6 | 3,6 | 6,6 | 10,4 |
| $J_{diff}$ ($g.m^{-2}.h^{-1}$) | 27,5 | 65,2 | 92,8 | 203 |
| *INSTANT OCEAN™* | **NF90 simulée** | **NF200 simulée** | **NF270 simulée** | **NF90 exp** |
| $C_{conv}$ ($g.L^{-1}$) | 1,2 | 5,0 | 8,7 | 1,5 |
| $J_{diff}$ ($g.m^{-2}.h^{-1}$) | 26,4 | 104,5 | 139,3 | 39,6 |

Lorsque la part convective du transfert de matière est faible, la rétention est élevée. En effet la NF90 qui présente le meilleur taux de rétention présente la part convective la plus faible comparée aux membranes NF270 et NF200. Ceci s'explique par le fait que la convection est un phénomène qui permet un transfert de soluté plus rapide que la diffusion. Si la convection est faible, la majorité du transfert se fait par diffusion, plus lente, ce qui rend la rétention plus élevée.

La présence d'ions divalents dans l'eau salée INSTANT OCEAN™ augmente significativement la part diffusionnelle et légèrement la part convective pour le transfert des solutions à travers la membrane comparée à l'eau salée NaCl pour les membranes NF200 et NF270. Ceci est cohérent avec la plus faible rétention observée précédemment par les deux membranes dans le cas de l'eau salée INSTANT OCEAN™ (§ I.2.). Ce résultat permet d'apporter une information complémentaire en montrant que la diminution de la rétention dans le cas de l'eau salée INSTANT OCEAN™ par rapport à l'eau salée par NaCl est principalement due à une augmentation de la part diffusionnelle du transfert des solutés directement liée à une augmentation du gradient de concentration de part et d'autre des membranes.

Lorsque l'expérimentation est comparée à la simulation dans le cas de la NF200 pour l'eau salée NaCl, une nette différence est observée tant pour la part diffusionnelle du transfert que pour la part convective. Ces 2 composantes du transfert de matière à travers la membrane testée au laboratoire sont environ trois fois plus importantes qu'en simulation. Ces différences sont dues aux limites de ROSA™ en NF pour une solution d'eau de mer comme expliqué précédemment, notamment car le simulateur n'intègre pas dans son modèle le phénomène de convection.

Par ailleurs, à haute pression certains points n'ont pas été pris en compte pour les régressions linéaires. En effet le modèle SKK n'est valable que lorsque le régime permanent est atteint ce qui n'est pas le cas à basse pression (grandes valeurs de $1/J_p$) (Ould Mohamedou *et al.*, 2010 a)). De plus ce modèle ne tient pas compte de la charge portée par la membrane, ce qui n'est pas correct pour la membrane NF200 qui est sulfonée.

Dans le cas de l'eau salée INSTANT OCEAN™, l'expérimentation avec la NF90 montre une augmentation de 25% de la part convective et 50% de la part diffusionnelle comparée à la simulation. L'écart entre l'expérience réelle et la simulation est beaucoup plus faible avec cette membrane NF90 qu'avec la membrane NF200, dans le cas de l'eau salée avec NaCl. Ceci peut s'expliquer par le fait que la membrane NF90 est la membrane la moins poreuse parmi les 3 membranes testées. La part de la convection pour la NF90 étant faible l'écart entre l'expérience et la simulation est donc lui aussi faible.

## I.4. Choix de la membrane

Suivant le critère estimé prioritaire, le choix de la membrane diffère. En effet si une forte perméabilité est privilégiée la NF270 est la membrane la plus adéquate. A l'inverse si c'est la rétention qui est le critère de sélection le plus important alors la membrane NF90 est la plus adaptée. La membrane NF200 peut elle aussi sembler intéressante car elle présente un bon compromis entre la perméabilité et la rétention des sels. Cependant en réalité la membrane NF200 se comporte différemment des simulations (perméabilité plus grande et rétention plus faible) dans le cas de l'eau salée avec NaCl.

D'après les différences entre les simulations en présence ou non d'ions divalent dans l'eau salée, les écarts observés pour la NF200 entre l'expérience et la simulation tendraient à s'accentuer dans le cas d'une eau salée INSTANT OCEAN™ qui contient en plus des ions divalents.

Pour l'étude de la nanofiltration en tant que prétraitement d'eau de mer avant osmose inverse, notre choix s'est donc porté plus sur la membrane NF90. En effet, la membrane NF90 présente la meilleure capacité de rétention des sels, ce qui permettra de commencer un dessalement de l'eau de mer en amont des membranes d'osmose inverse, limitant ainsi les coûts de fonctionnement des usines par l'abaissement de la pression efficace et le dessalement partiel de l'eau de mer simplifiant les post-traitements après OI. De plus le comportement de la membrane NF90 testée expérimentalement ne présente pas de différence avec la simulation du logiciel ROSA™ en termes de rétention des sels.
La membrane NF90 est la membrane la moins poreuse des trois membranes utilisées donc elle devrait avoir les meilleures performances pour la rétention des matières organiques dissoutes.
Enfin la sélection de la membrane de nanofiltration est réalisée dans le but d'envisager la nanofiltration comme procédé de prétraitement d'eau de mer dans les usines de dessalement d'eau de mer. Cette membrane de NF devra prétraiter des eaux de mer lors de blooms algaux. Les micro-algues responsables des blooms algaux contiennent majoritairement des toxines, comme des saxitoxines pour *Alexandrium minutum* par exemple, et qui peuvent être relarguées en cas de lyses cellulaire au sein de la filière de dessalement. Or à ce jour la membrane NF90 est la seule membrane décrite pour retenir les saxitoxines et ses dérivés (Coral *et al.*, 2011) en garantissant une bonne sécurisation du traitement d'eau.

## II. Nanofiltration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues et ultrafiltrée

Le but de cette partie est d'étudier les performances de la nanofiltration, comme opération de prétraitement, entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse afin de pouvoir retenir davantage de matières organiques et ainsi limiter le colmatage organique et la formation de biofilm en osmose inverse (Voutchkov, 2010 ; Flemming *et al.*, 2009).
Les travaux réalisés dans ce chapitre sont des travaux préliminaires. Dans une démarche progressive, les essais de nanofiltration ne sont réalisés que sur le premier module d'un tube de pression appartenant à un premier étage de NF (Chapitre 1, § III.2.3.).

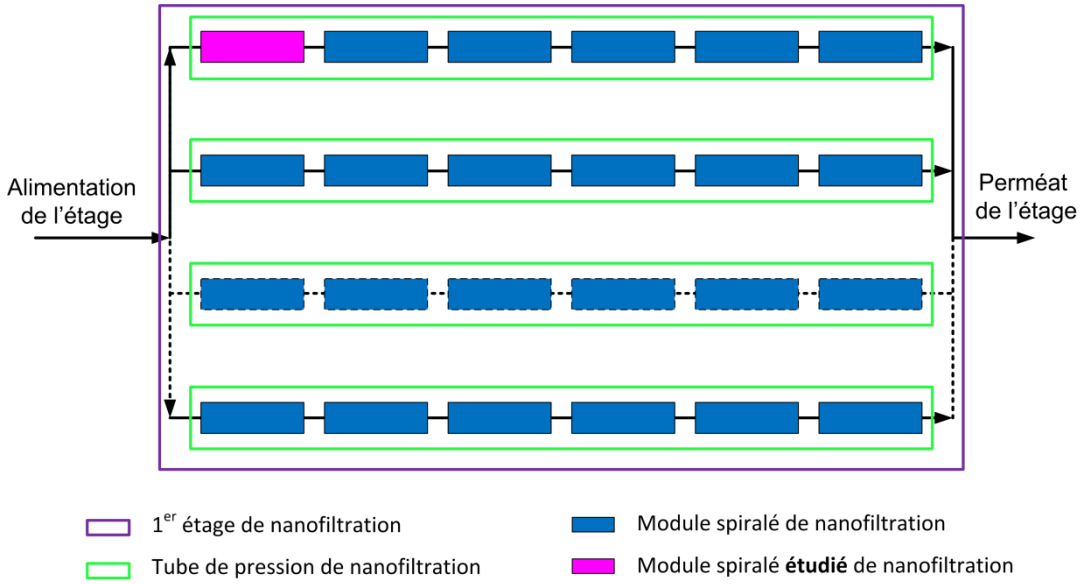

Alimentation de l'étage
Perméat de l'étage
1er étage de nanofiltration
Tube de pression de nanofiltration
Module spiralé de nanofiltration
Module spiralé étudié de nanofiltration

Figure 88 : Schéma d'un étage de nanofiltration et de la place du module simulé

L'essai est réalisé avec de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée, il permettra de suivre à la fois les capacités de rétention des matières organiques et des sels. Mais au préalable les paramètres de fonctionnement (notamment la pression de travail) doivent être établis afin de mener des essais à l'échelle du pilote.

## II.1. Détermination des paramètres de fonctionnement du pilote de nanofiltration

La configuration lors de la manipulation est telle que le concentrat est recyclé et réintroduit dans la cuve d'alimentation. Afin d'éviter une trop grande concentration de l'alimentation en termes de sels et de matières organiques, le taux de conversion est fixée à 20 %. Sur 240 L d'eau à filtrer, 50 L de perméat seront donc récupérés.

Pour déterminer les conditions de travail de l'essai, une eau de mer reconstituée sans micro-algue a été au préalable nanofiltrée expérimentalement afin de voir l'évolution du flux de perméat et de la rétention pour différentes pression appliquée comprises entre 5 et 30 bar pour un débit de recirculation fixé à 600 L/h (nombre de Reynolds dans le module de 400, régime d'écoulement laminaire) (*Figure 89*). Dans le cas de l'eau de mer, les industriels n'envisagent pas de travailler à des pressions inférieures à 20 bar pour des considérations technico-économique (Hassan *et al.*, 2002). Si la pression est fixée à 20 bar, le flux de perméat est d'environ 10 LMH. Le module de NF ayant une surface membranaire de 2,6 m² pour récolter 50 L de perméat le temps de filtration serait donc d'environ 2 h. Ce temps est estimé trop court pour qu'un colmatage suffisant apparaisse avec de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues et préalablement ultrafiltrée.

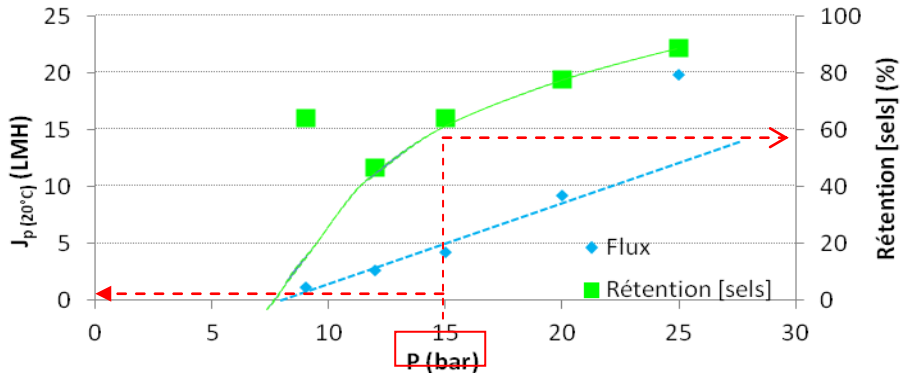



Figure 89: Evolution de flux de perméat et du taux de rétention des sels dans le cas de la filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues avec la membrane NF90

La pression de travail de cet essai est donc fixée à 15 bar, même si cela est en dessous des valeurs utilisées dans l'industrie (Hassan *et al.*, 2002).

NB : A noter qu'avec cet essai la pression seuil (pression à partir de laquelle un flux de perméat apparait en NF) pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algue est 7,5 ± 1,0 bar. Ceci montre bien que les pressions de travail en NF sont inférieures aux pressions appliquées en OI où il est absolument nécessaire d'appliquer une pression supérieure à la pression osmotique (~ 28 bar), augmentant ainsi la consommation énergétique de l'installation.

A 15 bar, le temps de filtration total est de 4 h pour récupérer 50 L de perméat. A cette pression la filtration devrait permettre de retenir 65 % des sels de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. Les paramètres fixés pour le fonctionnement du pilote de nanofiltration sont présentés dans la *Figure 90*.

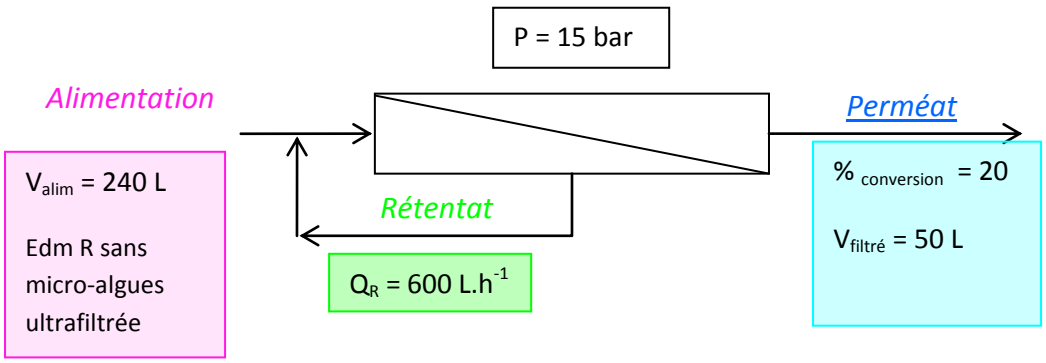



Figure 90 : Paramètres de fonctionnement fixes pour la nanofiltration

Dans ces conditions les prélèvements pour les analyses (COT, UV, Salinité) sont récoltés toutes les 15 min. Le débit de perméat est mesuré toutes les 5 min. Les bidons sont regroupés par 5 pour pouvoir réaliser 3 mesures de $SDI_{15}$ sur le perméat au cours de l'expérience. La température de l'eau d'alimentation est comprise entre 18 et 25°C au cours de la filtration

## II.3. Qualité du perméat nanofiltré

Les valeurs de $SDI_{15}$, de turbidité, de concentration en COT, d'absorbance à 254nm et du taux de rétention en sels pour les perméats nanofiltrés sont présentés à la *Figure 91*. La qualité moyenne du perméat et de l'alimentation de la NF sont présentés dans le *Tableau 45*.

D'une manière générale la qualité du perméat obtenue est supérieure à celle du perméat d'ultrafiltration, notamment du point de vue des matières organiques dissoutes. En effet la concentration en COT obtenue est toujours inférieure à 0,2 $mg_C.L^{-1}$ ce qui représente un abattement du COT de 99 % comparée à une teneur en COT de 2,43 $mg.L^{-1}$ en ultrafiltration pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. La membrane de nanofiltration a une taille de pore très inférieure à celle de la membrane d'ultrafiltration utilisée ce qui permet de retenir quasiment la totalité des matières organiques dissoutes. La nanofiltration permet d'obtenir des valeurs de $SDI_{15}$ inférieure à 3 %/min sur la majeure partie de la filtration et même d'obtenir des valeurs de 2 %/min en fin d'expérience. En termes de $SDI_{15}$, la qualité de l'eau nanofiltrée est satisfaisante pour alimenter un premier étage d'OI en limitant le colmatage. Peu de composés voire aucun dans le perméat n'absorbent à 254nm, ce qui signifie que la quasi-totalité des acides humiques présents dans l'eau de mer reconstituée sont retenus par la NF90. La turbidité obtenue est inférieure la plupart du temps à 0,3 NTU, ce qui est attendu pour ce type de membrane. Enfin la conductivité du perméat augmente en fonction de la filtration ce qui traduit une augmentation de la salinité dans le perméat et donc un transport des ions à travers la membrane qui augmente au cours de la filtration. Cependant le taux de rétention des sels reste supérieur à 60 % pour toute la filtration ce qui reste proche de ce qui été attendu suite à la simulation (§ II.1.) et illustre bien un dessalement partiel de l'eau de mer reconstituée avant l'étape d'osmose inverse.

Song *et al.* (2012) ont réalisé une expérience similaire en utilisant un procédé membranaire intégré UF-NF pour réaliser un prétraitement d'osmose inverse. La membrane de nanofiltration est différente de la NF90 mais présente des caractéristiques similaires. Les taux de rétention concernant les COT et les $UV_{254nm}$ sont comparables avec ceux obtenus dans notre étude (93,6 % pour le COT et 99,4 % pour les $UV_{254nm}$). Toutefois la concentration en COT de nos travaux est largement supérieure en entrée de l'étape de NF que celle de Song *et al.* (2012) (8,74 contre 0,94 $mg.L^{-1}$) ce qui implique que même en cas d'un bloom algal et pour une concentration plus forte en COT, la NF fourni quand même une eau de qualité adéquate pour l'OI. Cependant un colmatage plus important est attendu (Perte de flux de 16 % pour 4 h de filtration dans notre cas contre 10 % pour 30 h de filtration (Song *et al.*, 2012)).

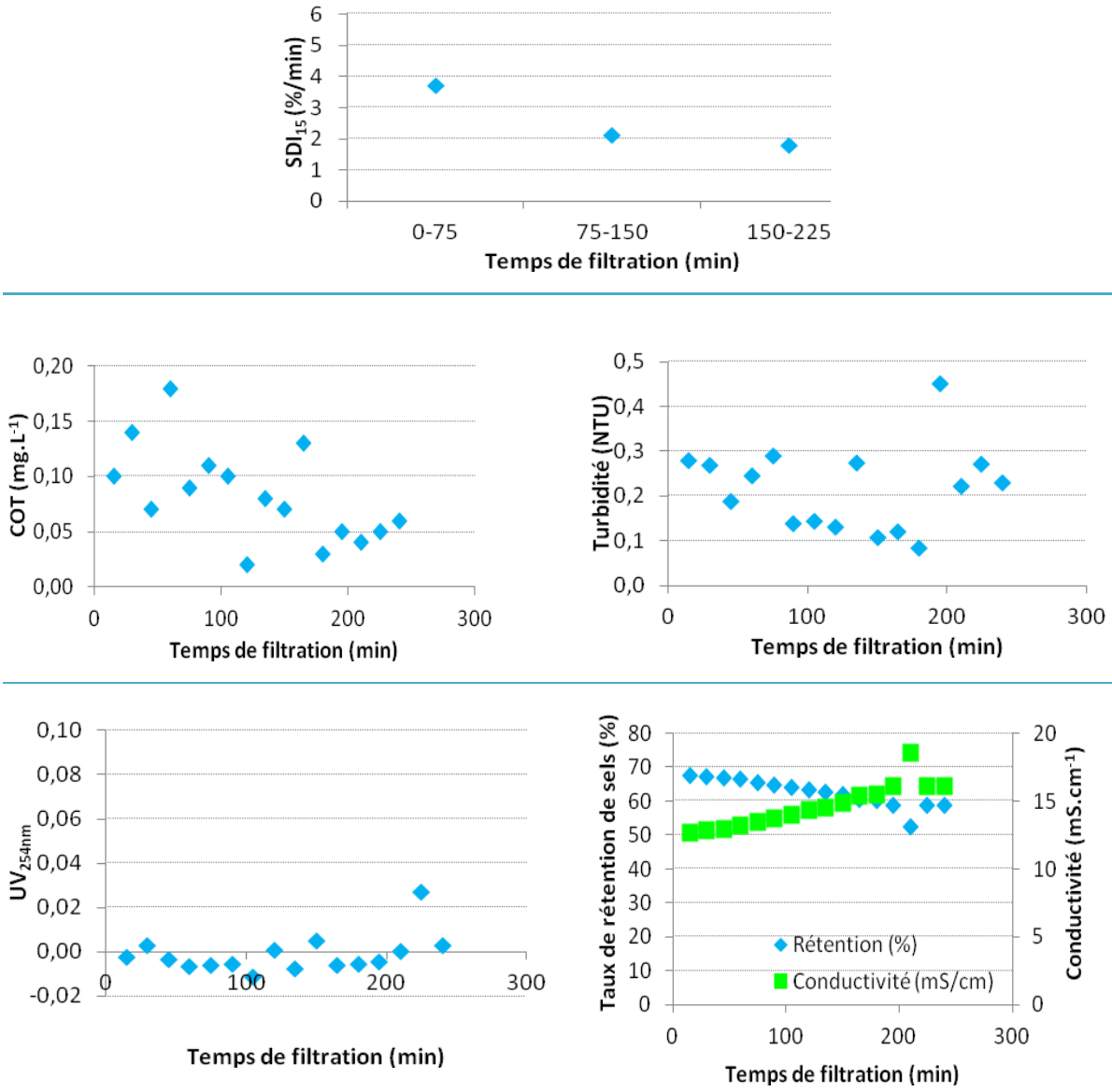



Figure 91: Qualité du perméat obtenue en termes de $SDI_{15}$, COT, Turbidité, $UV_{254nm}$ et teneurs en sels dans le cas de la nanofiltration d'une eau de mer reconstituée sans micro-algue ultrafiltrée avec une membrane NF90.

Tableau 45: Récaptitulatif des valeurs en alimentation, dans le perméat ainsi que les taux de rétention pour l'essai de nanofiltration NF90 d'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée

| | **Alimentation NF** | **Perméat $NF_{moyenne}$** | **Rétention (%)** |
|---|---|---|---|
| Turbidité (NTU) | 0,74 ± 0,05 | 0,21 ± 0,09 | 70 |
| COT ($mg_C.L^{-1}$) | 8,94 ± 0,42 | 0,08 ± 0,04 | 99 |
| $UV_{254nm}$ | 0,101 ± 0,005 | 0,001 ± 0,009 | 99,9 |
| $SDI_{15}$ (%/min) | >6,6 | 2,5 | >58 |
| [Sels] ($mg.L^{-1}$) | 33 295 ± 1200 | 12 224 ± 1045 | 63 |

Les résultats montrent que la qualité de perméat obtenu après l'étape de nanofiltration est excellente pour alimenter le deuxième étage de l'OI.

## II.3. Etude du colmatage de la membrane NF90

Le suivi du débit de perméat à différents temps de filtration permet d'obtenir l'évolution du flux de perméat au cours de la filtration (*Figure 92*). Le flux relatif diminue au cours du temps pour atteindre une perte de 20% en fin de filtration par rapport au flux initial. Ceci traduit l'apparition d'un colmatage (organique et minéral) au cours de la filtration. Une telle chute (>15%) devrait entraîner à terme un « nettoyage » de la membrane qui peut-être un simple nettoyage à l'eau mais qui nécessite quand même l'arrêt du module.

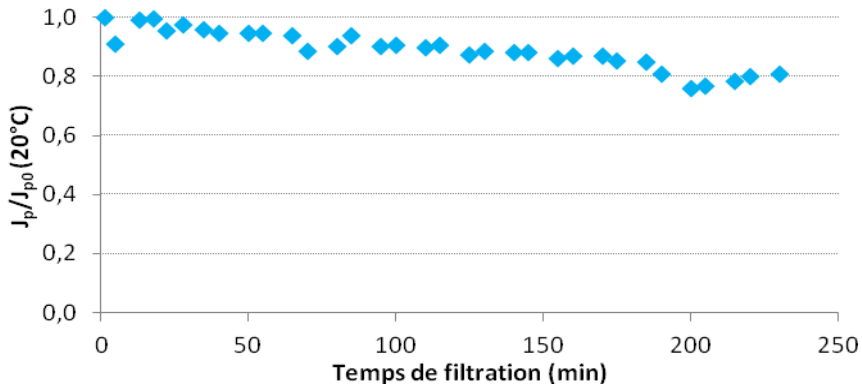



Figure 92: $Jp/Jp_0$ (20°C)= f(t) dans le cas de l'essai de la nanofiltration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée avec la membrane NF90

Une mesure de perméabilité à l'eau osmosée avant et après l'essai de filtration montre un écart de perméabilité de 1,3 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ (7,9 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ avant et 6,6 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$après l'expérience) soit une perte de 16%. La mesure de la perméabilité à l'eau osmosée entraîne un rinçage de la membrane et enlève une partie des matières organiques colmatantes ainsi qu'une partie des sels accumulés. La chute de perméabilité observée est essentiellement provoquée par le dépôt de la matière organique persistant sur la membrane qui ne serait pas enlevé. La résistance de colmatage associée à ce dépôt organique résiduel a été calculée à $1{,}2.10^{12}\ m^{-1}$

La représentation du rapport t/V correspondant au temps de filtration sur le volume cumulé en fonction de V est présentée *Figure 93*. L'évolution de la courbe passe par une zone où la variation de t/V=f(V) est linéaire. Cette zone traduit la formation d'un colmatage de type gâteau sur la membrane NF90 (Schippers et Verdouw, 1980). A l'aide de cette droite, une mesure du $MFI_{NF}$ peut être déterminée, comme rapporté par Khirani *et al.* (2006). La valeur obtenue ici est de 0,40 $s.L^{-2}$.

D'autre part, une zone non linéaire est observée au début de la filtration, qui est due au phénomène de blocage de pores par les matières colmatantes avant de laisser place à la formation du gâteau sur la membrane. Les deux types de colmatages blocage de pores et formation de gâteau sont bien mis en évidence au cours de la nanofiltration (Al-Amoudi, 2010). Le gâteau formé peut être soit compressible

soit incompressible. Le début d'un phénomène de compression est mise en évidence par une rupture de la linéarité dans la représentation t/V=f(V). Cette rupture est observée dans le cas de la nanofiltration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algue, ce qui permet de dire que le gâteau formé par les substances organiques et inorganiques est compressibles. Les mécanismes de colmatage semblent similaires avec ce qu'il se passe en UF avec un mélange d'acides humiques et d'alginates dans une suspension comme ce qui a été vu précédemment dans le chapitre 4 et dans d'autres travaux à savoir un blocage de pore suivi de la formation d'une couche hétérogène (Katsoufidou *et al.* 2010, Jermann *et al.* 2007, Li et Elimelech, 2004). La compressibilité du gâteau est cependant mise en évidence dans le cas de la nanofiltration ce qui n'était pas le cas pour l'ultrafiltration avec de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues. Ceci peut s'expliquer par le fait que la membrane de nanofiltration retient plus de matières organiques dissoutes et favorise la formation d'un gâteau plus important. De plus la pression de travail appliquée est 5 fois supérieure à la pression maximale possible à appliquer à un module d'ultrafiltration.

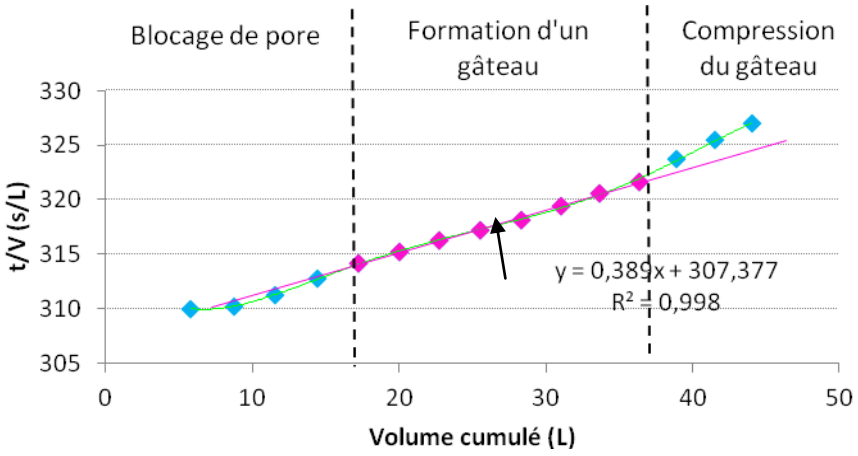



Figure 93: t/V = f(V) dans le cas de l'essai de la nanofiltration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée avec la membrane NF90. Mesure du $MFI_{NF}$.

La représentation de t/V=f(V) montre l'apparition de trois mécanismes de colmatage : blocage de pore, formation et compression d'un gâteau hétérogène.

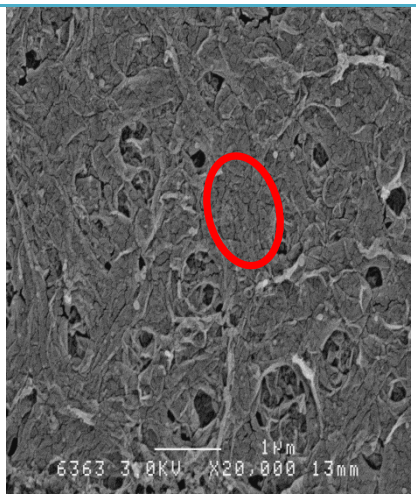
Afin de mieux caractériser le colmatage (composants colmatant entrant en jeu dans les mécanismes, nature et structure du gâteau, colmatage interne, externe) des analyses ont été réalisées en suivant la méthodologie de l'autopsie membranaire (Pontié *et al.*, 2005).

## II.4. Autopsie membranaire de la NF90 avant et après filtration d'eau de mer reconstituée sans micro-algues

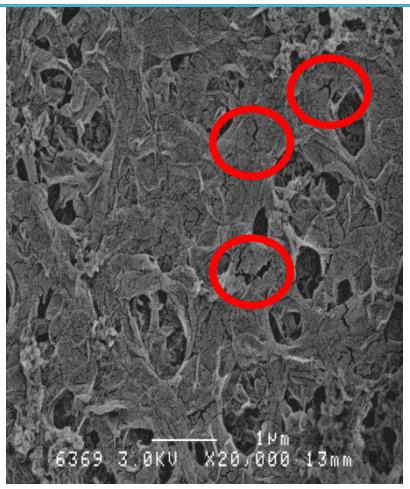
L'autopsie membranaire a été réalisée après la manipulation précédente et après la mesure de la perméabilité à l'eau osmosée. La méthodologie classique d'échantillonnage a été décrite précédemment (Chapitre 2, § III.5.). La mesure de perméabilité entraîne un rinçage de la membrane après la nanofiltration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée, le colmatage étudié ici est donc uniquement organique et serait plus assimilé à un colmatage résiduel.

### II.4.1. Analyses morphologiques

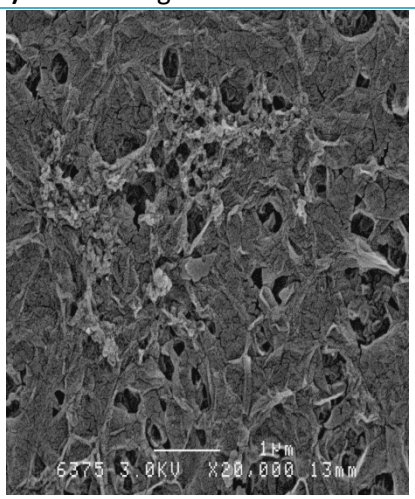
Des analyses morphologiques des membranes ont été menées au microscope électronique à balayage (MEB) avec un grossissement de x 10 000 (Photos non montrées) et de x 20 000 (*Figure 94*).



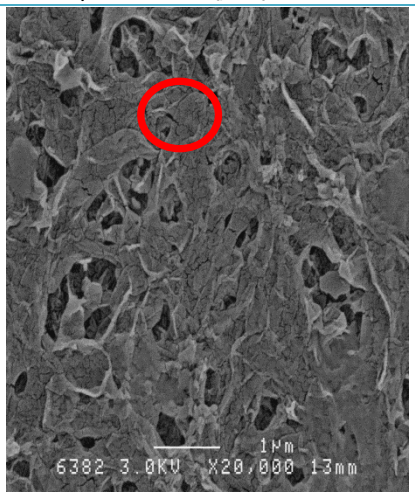

**a)** NF90 vierge



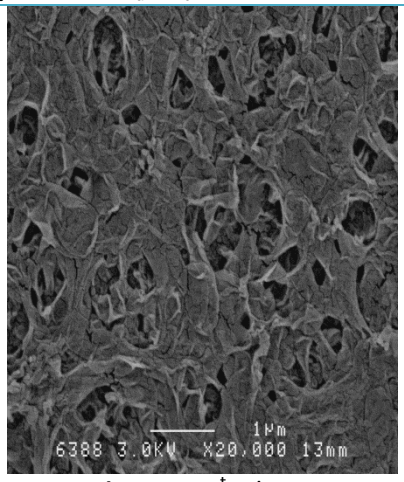

b) NF90 $F^{t}_{Int}/F_{Int}$




**c)** NF90 $F^{t}_{Int}/F_{Ext}$




d) NF90 $F^{t}_{Ext}/F_{Ext}$




**e)** NF90 $F^{t}_{Ext}/F_{Int}$

Figure 94: Analyses au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons, réalisés au SCIAM, Angers (2013)

Les petits craquellements observés sur les échantillons sont dus à un défaut de métallisation lors du recouvrement de l'échantillon avec de l'or afin de le rendre conducteur. (la couche d'or s'est craquelée sous le faisceau d'énergie du MEB). Des exemples sont montrés sur la *Figure 94* par les cercles rouges.

Pour tous les échantillons, aucune présence de sels n'est observée. En effet, le rinçage, du à la mesure de perméabilité à l'eau salée après filtration a éliminé les sels présents dans le gâteau formé et dans la membrane. Avec un grossissement de x 10 000, il est difficile d'observer une différence flagrante entre la membrane vierge et les échantillons de la membrane après filtration d'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée. Il n'a donc pas été jugé pertinent de montrer les photos pour ce grossissement. Le grossissement à x 20 000 montre une variation de la morphologie de la surface de la membrane (*Figure 94*). Certains agglomérats localisés sont observés ce qui montrerait que de sites de colmatage seraient favorisés dus aux aspérités de la membrane. En effet d'après Vrijenhoek *et al.*, (2001) l'accumulation de la matière organique naturelle se fait préférentiellement dans les « vallées » des aspérités de la membrane, formant un colmatage plus sévère sur ces zones de la surface membranaire. La formation d'un gâteau de la filtration n'est pas flagrante en regardant les échantillons au microscope électronique à balayage. Il faut prendre en compte qu'avant l'observation les échantillons ont été rinçée avec de l'eau osmosée, ce qui a pu enlever de la matière organique déposée sur la membrane induisant une déstructuration du gâteau.
Les échantillons de la membrane après filtration semblent présenter une surface d'apparence plus rugueuse, due au dépôt de matières colmatantes, par comparaison à la membrane vierge. Cependant aucune mesure de rugosité n'est possible avec le MEB. Il est donc nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires d'AFM (Atomic Force Microscopy) pour mesurer la rugosité de la surface des échantillons prélévés.

### II.4.2. Analyse topographique

La mesure de la rugosité de la surface membranaire par microscopie à force atomique (AFM) pour les différents échantillons de membrane est présentée dans la *Figure 95*.

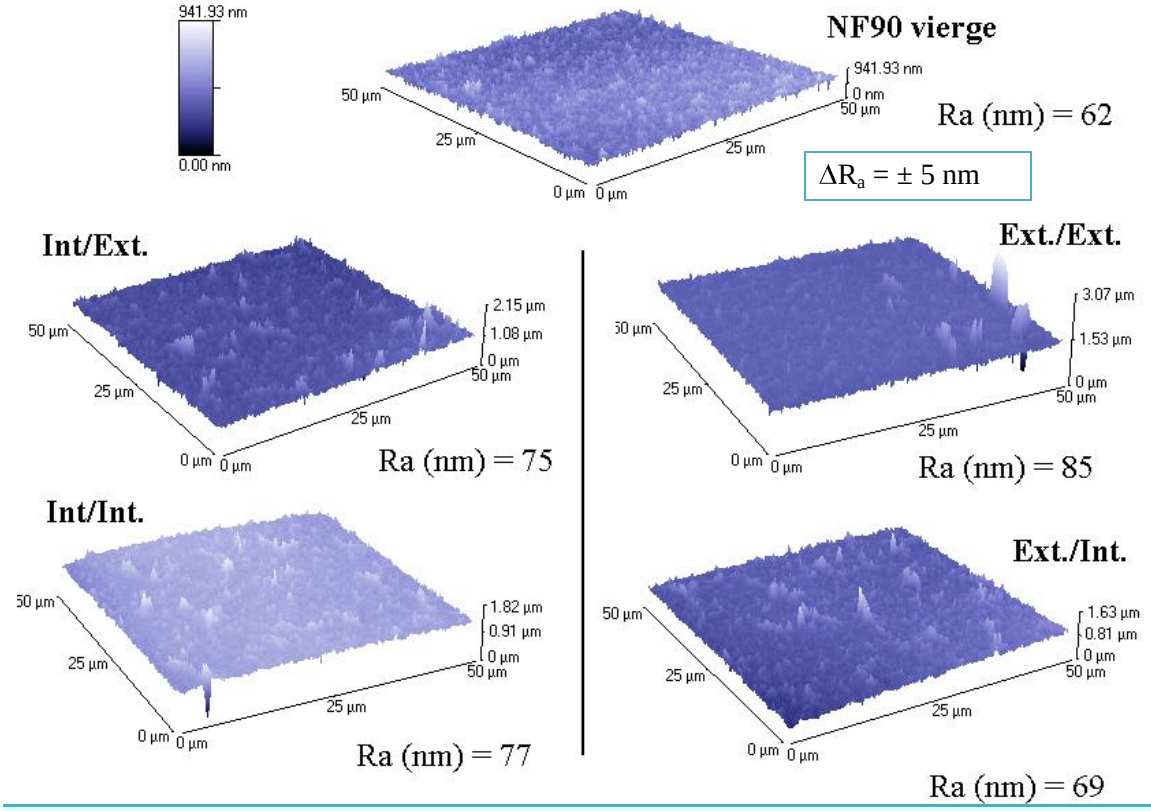



Figure 95: Analyses AFM obtenus pour les différents échantillons de membrane NF90 autopsiée après filtration d'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée

La rugosité de surface des différents prélèvements a tendance à augmenter par rapport à la rugosité de la membrane vierge ce qui peut être attribué à la présence de matières colmatantes déposées sur la membrane NF90, ce qui confirme l'observation faite au MEB concernant une augmentation de la rugosité pour les échantillons de NF90 après filtration. Il peut être noté l'apparition de « pics » plus accentués sur la membrane après filtration de l'eau de mer reconstituée. Ce qui peut laisser supposer que le dépôt ou l'épaisseur du gâteau n'est pas homogène et que la matière organique se dépose préférentiellement sur certaines zones localisée de la membrane, ce qui est visualisé sur les images MEB et ce qui est en accord avec. Vrijenhoek *et al.*, (2001).

### II.4.3. Mesures d'angles de contact des membranes

L'obtention pour les échantillons de membranes d'une rugosité moyenne de surface inférieure à 100 nm nous donne la possibilité de pouvoir réaliser des mesures d'angle de contact sur tous les échantillons sans erreur qui pourrait provenir de l'effet physique de l'interaction goutte –surface qui est élevée lorsqu'une surface est très rugueuse. Les résultats sont présentés dans le *Tableau 46*.

Tableau 46: Mesure d'angle de contact obtenu pour les différents échantillons de NF90 analysés

| | θ (°) |
|---|---|
| NF90 vierge | 58 ± 2 |
| NF90 $F^{t}_{Int}/F_{Int}$ | 43 ± 2 |
| NF90 $F^{t}_{Int}/F_{Ext}$ | 46 ± 1 |
| NF90 $F^{t}_{Ext}/F_{Int}$ | 54 ± 1 |
| NF90 $F^{t}_{Ext}/F_{Ext}$ | 54 ± 2 |

La mesure de l'angle de contact de la membrane NF90 vierge confirme le caractère légèrement hydrophobe de la membrane neuve en polyamide. La valeur de 58° ± 2° est similaire avec la valeur de 64° ± 7° obtenue par Pontié *et al.* (2008) lors de la caractérisation d'une autre membrane NF90. Après filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues, les angles de contact montre que la membrane a tendance à devenir plus hydrophile et que donc des composés hydrophiles se soient déposés sur la membrane. L'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée ne contient que des substances humiques (hydrophobes) et des alginates (hydrophiles). La mesure d'angle de contact permet de mettre en évidence le dépôt d'alginates sur la membrane, comme il a été mis en évidence dans le Chapitre 4 pour la filtration de l'eau de mer reconstituée sans micro-algue et dans d'autres travaux concernant un mélange d'AH et d'alginates en présence de NaCl et d'ions divalents $Ca^{2+}$(Katsoufidou *et al.* 2010, Jermann *et al.* 2007, Resosudarmo *et al.*, 2013 ; Li et Elimelech, 2004).

### II.4.4. Potentiel d'écoulement transmembranaire (PE)

La mesure de la différence de potentiel de la membrane pour différentes valeurs de pression permet d'atteindre le potentiel d'écoulement transmembranaire. Ce paramètre nous informe sur la modification de la charge des pores de la couche active de la membrane NF90 et complète les analyses de la surface présentées précédemment (Chapitre 2, III.5.1.). Les mesures pour tous les échantillons prélevés sont regroupées dans le *Tableau 47*.

Tableau 47: Potentiel d'écoulement transmembranaire obtenu pour les différents échantillons de NF90 analysés (KCl $10^{-3}$ M, pH=6,5, T= 20°C)

| | PE (mV/bar) |
|---|---|
| NF90 vierge | -30 ± 3 |
| NF90 $F^{t}_{Int}/F_{Int}$ | -14 ± 3 |
| NF90 $F^{t}_{Int}/F_{Ext}$ | -49 ± 3 |
| NF90 $F^{t}_{Ext}/F_{Int}$ | -23 ± 3 |
| NF90 $F^{t}_{Ext}/F_{Ext}$ | -29 ± 3 |

Il apparait une modification de la charge des parois des pores de la membrane entre la membrane vierge et les échantillons de la membrane après filtration de l'eau de mer reconstituée. La présence de matières colmatantes dans les pores pourrait expliquer ce phénomène d'augmentation ($F^t_{Int}/F_{Ext}$) et de diminution ($F^t_{Int}/F_{Int}$ et $F^t_{Ext}/F_{Int}$) de la charge des pores de la membrane.

Au cours de la filtration, un mécanisme de blocage de pores est donc mis en jeu par les matières colmatantes. Ce résultat est en accord avec l'observation de dérive faite lors du la détermination du $MFI_{NF}$ sur la représentation de la courbe t/V= f(V) (Figure 93, § II.2), où il est évoqué des blocages de pores au début de la filtration avant l'établissement d'un gâteau sur la membrane NF90.

L'établissement du colmatage semble similaire avec l'apparition du colmatage vu au cours de l'ultrafiltration. Il a été vu précédemment dans le paragraphe de la qualité du perméat obtenu (§ II.2.) que les acides humiques sont entièrement retenus par la membrane et qu'ils participent donc au colmatage de la membrane comme observé par ailleurs par Farooque *et al.* (2009) lors de l'autopsie membranaire d'un module de nanofiltration de l'usine d'Umm Lujj en Arabie Saoudite, seule usine de dessalement d'eau de mer au monde qui utilise à ce jour la nanofiltration comme opération de prétraitement d'eau de mer avant OI. Comme évoqué dans le chapitre d'ultrafiltration (Chapitre 4), les acides humiques peuvent être responsables du phénomène de blocage de pores observé par leur capacité d'adsorption dans les pores et sur la membrane, notamment en présence d'une forte concentration en ions divalents pouvant favoriser l'organisation de ponts (réaction de complexation) entre la surface de la membrane et les AH en solution. Ce phénomène est aussi observé en NF (Farooque *et al.*, 2009).

Les acides humiques sont des espèces chargées négativement. Lors de l'adsorption sur la membrane ou dans les pores, la charge négative de la membrane NF90 devrait augmenter. Cependant Hong et Elimelech (1997) ont observé au contraire une diminution de la charge négative de la membrane lors de l'adsorption des substances humiques notamment lorsque la concentration en calcium augmente.

Dans le cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues, le milieu est fortement salé et contient une concentration en ions divalent supérieur (10 mM en $Ca^{2+}$ et 52 mM en $Mg^{2+}$) à celle utilisée par d'autres auteurs où la concentration en ions divalents ne dépassent pas 1mM (Li et Elimelech, 2004 ; Seidel et Elimelech, 2002). L'observation de la diminution de charge négative de la membrane est donc cohérente avec l'adsorption des acides humiques dans les pores et sur la membrane en présence des eaux divalents de l'eau salée sans micro-algues.

D'une manière générale et d'après les résultats obtenus sur le test de la nanofiltration avec l'eau de mer reconstituée sans micro-algues, il semblerait que les mécanismes de colmatage mis en jeu pour la NF soient similaires avec ceux exposés pour l'ultrafiltration (Chapitre 4, § II.1.). Li et Elimelech

(2004) mettent en jeux les mêmes mécanismes pour le NF que ceux évoqué en UF par Katsoufidou et al (2010) et Jerman *et al.* (2008) pour le colmatage des acides humiques en présence d'ions divalent. Toutefois ces mécanismes sont plus accentués en NF, car la membrane a un diamètre de pore beaucoup plus petit et retient plus les acides humiques et les alginates que l'ultrafiltration. Au cours de la nanofiltration, le blocage des pores par adsorption des petites molécules d'acides humiques et des alginates entraînent la formation d'une couche hétérogène plus dense en présence d'ions divalents et qui a cause de la pression appliquée et l'augmentation de la résistance du gâteau entraîne une compaction de celui-ci. Ce phénomène et la densification du gâteau sont d'autant plus accentués en NF car la membrane retient les ions divalents, ce qui entraîne une augmentation de leur concentration à la surface de la membrane, favorisant la formation de colloïdes avec les alginates et les acides humiques et provoquant une diminution dramatique du flux et un colmatage plus sévère (Al-Amoudi, 2010).

Cependant ces résultats constituent une étude préliminaire réalisée avec un seul test de nanofiltration sur de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues et ultrafiltrée. Ils sont donc à relativiser. Les autopsies n'ont été réalisées que sur des petites surfaces comparées à la surface totale de la membrane. De plus, la membrane avait préalablement été rinçée à l'eau ultrapure.

Enfin, un dernier point qui n'a pas été évoqué jusqu'à présent : il a été observé une variation des paramètres mesurés suivant les feuilles de la membrane, laissant supposer que la membrane ne se colmate pas de la même manière partout (Ould Mohamedou *et al.*, 2010 b)). Il serait intéressant de vérifier et d'étudier plus en détail ce point lors de travaux ultérieurs.

## Conclusion

La nanofiltration présente une double utilisation de ses capacités de rétention à la fois des matières organiques mais aussi de rétention partielle de sels. Cette double compétence permettrait d'utiliser la NF en tant que prétraitement d'eau de mer après ultrafiltration de manière à éliminer les particules organiques mais aussi d'être utiliser en remplacement du 1$^{er}$ étage d'OI en tant qu'adoucisseur d'eau.

La membrane de nanofiltration, NF90, est sélectionnée pour envisager d'utiliser la nanofiltration comme prétraitement d'eau de mer avant osmose inverse. En effet la membrane NF90 est la plus performante au niveau de la rétention des sels. A partir de 20 bar elle retient plus de 80 % des sels alors que la NF200 et la NF270 retiennent respectivement plus de 60 % et 50 %des sels. En termes de matières organiques, la NF90 est la membrane la moins poreuse et donc la plus susceptible de retenir

le plus de matières organiques. De plus c'est la seule membrane capable à ce jour de retenir totalement les saxitoxines, toxines qui peuvent être présentes dans l'eau de mer lors de blooms algaux.

L'essai sur l'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée montre que la NF permet d'obtenir une eau nanofiltrée avec un $SDI_{15}$ < 3 %/min, une concentration en COT < 0,2 mg/L, une turbidité < 0,3 NTU et une rétention quasi-totale des substances humiques. L'eau nanofiltrée est donc de meilleure qualité (eau adoucie contenant moins de matières organiques) et pourrait tout à fait servir d'eau d'alimentation en premier étage voire en deuxième étage d'OI pour limiter le colmatage des membranes d'OI.
Cependant le colmatage n'est pas éliminé mais seulement transféré sur la membrane de NF. L'étude du colmatage lors du test réalisé a permis de mettre en évidence l'apparition de blocage de pores de la membrane, principalement dus au AH, suivi de la formation d'un gâteau hétérogène sur la membrane, supposé composé majoritairement d'alginates. Les mécanismes de colmatage sont similaires à ceux rencontrés en UF, mais plus accentués car la membrane de nanofiltration permet de retenir plus de matières organiques dissoutes du fait de sa plus faible porosité. Les outils d'autopsie membranaire apportent des informations complémentaires sur le type, les composés en jeu et la structure du colmatage par rapport aux modèles mathématiques utilisés (Pontié *et al.*, 2005).

La démarche engagée dans ce chapitre est à poursuivre pour confirmer d'une part les performances obtenues de la nanofiltration dans le cas d'une eau de mer reconstituée sans micro-algue peut-être sur des durées plus longues et pour étudier d'autre part les performances dans le cas d'un bloom algal. D'après les résultats d'UF les teneurs en matières organiques dissoutes dans le cas d'un bloom algal seront plus fortes ce qui devrait entraîner un colmatage plus sévère sur la membrane de nanofiltration, l'accumulation de la matière organique sur la membrane pouvant à termes entraîner la formation d'un biofilm. Des connaissances plus approfondies sur le biofilm, (structure, formation, force d'adhésion) pourraient être avantageuses afin d'envisager une stratégie anti-biofilm, nécessaire pour limiter le colmatage de la membrane de nanofiltration au cours du temps

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Le prétraitement d'eau de mer est une étape clée des usines de dessalement par osmose inverse. De part la qualité de l'eau de mer brute, les procédés de prétraitement utilisés sont soumis à des problèmes de colmatage et ce d'autant plus lors d'efflorescences algales (blooms algaux). Ces dernières, de plus en plus fréquentes sur des durées de plus en plus longues, augmentent les teneurs en matières organiques naturelles et favorisent le biocolmatage des filières de dessalement d'eau de mer. Ceci entraîne une chute de productivité, une limitation de la durée de vie des membranes et augmente les coûts de maintenance et de production. Dans l'avenir, la gestion des blooms algaux représente un enjeu majeur pour les usines de dessalement. A ce jour et à notre connaissance aucun procédé de prétraitement n'est utilisé spécifiquement et sur de longues durées pour traiter les efflorescences algales.

Ce travail de thèse a permis d'étudier, comme prétraitement, le procédé d'ultrafiltration (UF), un couplage filtration granulaire (monocouche ou bicouche)-UF ainsi qu'un coulage UF-NF dans le but de prétraiter des eaux de mer en présence d'efflorescences algales.

La réalisation de ce travail à dominante expérimentale, nécessite, dans un premier temps, la mise en place au laboratoire d'une méthodologie de reconstitution d'eau de mer spécifique. Une eau de mer de référence a été ainsi reconstituée sans micro-algues en prenant en compte tous les sels minéraux majoritairement présents dans l'eau de mer (INSTANT OCEAN™), les particules en suspension minérales (Bentonite et Kieselguhr) ainsi que les matières organiques dissoutes (acides humiques et alginates). La composition de cette eau de mer « modèle » est similaire à celle d'une eau de mer naturelle moyenne. La concentration de chacun des composés constituant l'eau peut, grâce à cette méthode, être ajustée « à souhait » en fonction de l'eau de mer cible que l'on veut reconstituer et dont la composition varie selon les mers et les océans. Un bloom algal a été reconstitué par ajout d'une culture de micro-algues à une concentration de 15 000 ± 2000 cellules.mL$^{-1}$, dans cette eau reconstituée de référence. L'espèce de micro-algue, *Heterocapsa triquetra* a été choisie similaires comme algue « leurre » non toxique de la micro-algue toxique *Alexandrium minutum*, qui est la micro-algue dinoflagellée la plus fréquemment et mondialement rencontrée sous forme de bloom dans les zones côtières. En effet ses deux algues présentent des morphologies, des dimensions similaires ainsi qu'une capacité importante à secréter des EPS.

L'ultrafiltration (UF) a été utilisée comme opération de filtration principale puisqu'elle permet d'assurer en général (sans efflorescences algales) la meilleure qualité d'eau de mer que la filtration granulaire. Le module membranaire utilisé, choisi pour cette étude, est constitué de membranes fibres creuses dont le diamètre de pore est de 0,03 µm, en PVDF, de chez DOW filmtec. Ce module fonctionne en filtration frontale de l'extérieur vers l'intérieur des fibres. Les filtrations ont été réalisées à flux de perméat constant de 100 LMH, flux régulièrement rencontré dans les usines de dessalement, sur une eau de mer reconstituée (Edm R) de référence sans micro-algues, une Edm R enrichie en culture d'*H.triquetra* et une Edm R dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*.

Il a été montré que l'eau de mer de référence enrichie en micro-algues (cas d'un bloom) colmate le plus sévèrement la membrane d'UF, comparée aux deux autres Edm R. La filtration sur une durée initialement prévu n'est alors pas faisable dans les conditions de filtration adoptées. La présence des micro-algues et des EPS (Exo-polymères sécrétés par les micro-algues) présents dans la suspension induit un colmatage élevé. Cependant la filtration de l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra* (ne contenant plus de micro-algues et seulement des EPS) ne réduit pas ce phénomène ce qui a montré que les EPS contribuaient majoritairement au colmatage de la membrane d'UF.

Les expériences ont montré que pour les trois types d'eau de mer ultrafiltrée, des phénomènes de blocages de pore et d'adsorption apparaissent au début de chaque filtration. Ces phénomènes sont probablement dus à la présence des acides humiques. Le colmatage qui en résulte ne serait pas évacué par les rétro-lavages et resterait de manière résiduelle sur la membrane. Au cours des filtrations, une couche hétérogène (composée des substances humiques, de polysaccharides, de bentonite et de kieselguhr,…) se forme lors de l'ultrafiltration des 3 types d'eaux. Pour l'eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* et l'eau de mer reconstituée dopée en surnageant de culture d'*H.triquetra*, la couche hétérogène formée pourrait se compacter ou se densifier au cours de la filtration (variation de la vitesse de colmatage). Pour l'eau de mer reconstituée sans micro-algues il a été observé que les alginates (composés modèles de polysaccharides) composaient majoritairement la couche hétérogène. Cependant, pour les deux autres cas il est difficile de déterminer réellement quels composés prennent majoritairement part ou non dans la formation de la couche hétérogène. En effet, l'ajout de la culture d'*H.triquetra* dans les suspensions rend leurs compositions beaucoup plus complexes. D'après la littérature les EPS contiennent principalement des polysaccharides mais ils peuvent aussi contenir des protéines qui peuvent elles-aussi interagir dans la formation de la couche hétérogène. Pour limiter le colmatage des membranes d'UF, il est donc nécessaire de mettre en place un prétraitement en amont de l'ultrafiltration afin de tenter d'éliminer les micro-algues présentes lors d'un bloom et si possible de réduire la teneur en matières organiques dissoutes due notamment aux EPS.

Concernant la qualité du perméat d'ultrafiltration produit il a été vu pour chaque cas d'eau de mer filtrée que les matières organiques naturelles (valeurs COT et $UV_{254nm}$) n'étaient majoritairement pas retenues, induisant des valeurs en COT et $UV_{254nm}$ comprise entre 2,33 et 5,44 $mg.L^{-1}$ pour le COT et entre 0,06 et 0,08 pour l'$UV_{254nm}$. La turbidité obtenue était inférieure à 0,77 NTU et le pouvoir colmatant de l'eau obtenue, mesurée en termes de $SDI_{15}$ est compris entre 2,6 et 4,8 %/min. Si le perméat issu de l'ultrafiltration est amené directement sur le premier étage d'osmose inverse, il y a risque d'un colmatage important des membranes d'osmose inverse (OI). Une étape supplémentaire de prétraitement (post-traitement d'UF) est à envisager.

La filtration granulaire a été également étudiée, comme étape de prétraitement placée en amont de l'ultrafiltration. Un couplage filtration granulaire (monocouche ou bicouche)-UF a donc été mis en œuvre expérimentalement en traitant une eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra*. De point de vue performance concernant la rétention particulaire, les deux types de filtres à sable permettent d'avoir une rétention des micro-algues similaire d'environ 50 %. Cependant le filtre à sable bicouche permet d'obtenir une meilleure qualité de filtrat en termes de rétention de matières organiques (30 %) que le filtre à sable monocouche (< 1%) grâce aux capacités d'absorption de l'anthracite. D'autre part, la chute de pression enregistrée au cours de la filtration a été nettement plus faible avec le filtre à sable bicouche (Anthracite, Sable). En termes de coûts de fonctionnement, on peut aussi noter que la mise en suspension du garnissage du filtre bicouche est caractérisée par un débit minimal de fluidisation moins important permettant une consommation d'eau et une dépense énergétique plus faibles lors du rétro-lavage. Le filtrat issu du filtre à sable bicouche a permis de réaliser une opération d'ultrafiltration pendant une durée assez prolongée que le filtrat issu du filtre à sable monocouche. Cependant un colmatage important de la membrane d'UF persiste.

De même que pour les autres suspensions ultrafiltrées, le filtrat issu du filtre à sable bicouche, a en trainé des phénomènes de blocage de pores et d'adsorption dès le début de la filtration ainsi que la formation d'une couche hétérogène qui se compacterait au cours de la filtration.

Même avec un prétraitement en amont de la membrane d'ultrafiltration, la qualité du perméat obtenu ne permettrait pas une alimentation du 1$^{er}$ étage d'osmose inverse sans risque de colmatage important des membranes denses. ($SDI_{15}$ > 3%/min, turbidité = 0,77 NTU, $UV_{254nm}$ = 0,06, COT = 3,91 $mg.L^{-1}$).

La nanofiltration a donc été envisagée comme étape de post-traitement d'UF et en remplacement d'un 1$^{er}$ étage d'osmose inverse. En effet, de part sa gamme de diamètre de pore moyen, la nanofiltration présente l'avantage à la fois de pouvoir retenir la matière organique, mais aussi de pouvoir dessaler partiellement l'eau de mer. Les travaux réalisés au cours de cette thèse, ne représentent qu'une étude préliminaire.

La membrane de nanofiltration NF90 a été sélectionnée pour réaliser un test de filtration d'eau de mer reconstituée sans micro-algues ultrafiltrée. En effet, il a été montré expérimentalement mais également à partir de simulation avec le logiciel ROSA™ que la NF90 permettait de retenir plus de sels que la membrane NF270 et NF200. La composition de l'eau de mer utilisée pour les simulations est la même que la composition en sels de l'eau de mer reconstituée de référence. De plus, les résultats obtenus par expérience avec la NF90 sont similaires à la simulation. La NF90 est la membrane la moins poreuse parmi les trois comparées et permet une plus grande rétention des matières organiques. De plus cette membrane permet de retenir totalement les saxitoxines, toxines fréquemment rencontrées dans les micro-algues qui apparaissent sous forme de blooms et qui peuvent donc poser problème au niveau des usines de dessalement.

L'essai sur l'eau de mer reconstituée sans micro-algues préalablement ultrafiltrée montre que la NF permet d'obtenir une eau nanofiltrée avec un $SDI_{15}$ inférieur à 3 %/min (valeur minimale obtenue étant égale à 2 %/min), une concentration en COT inférieure 0,2 $mg.L^{-1}$, une turbidité inférieure à 0,3 NTU et une rétention quasi-totale des substances humiques. L'eau nanofiltrée est donc de meilleure qualité (eau adoucie contenant moins de matières organiques) et pourrait tout à fait servir d'eau d'alimentation au premier étage d'OI pour limiter le colmatage des membranes d'OI et augmenter leur durée de vie.

Néanmoins, le colmatage n'est pas éliminé mais seulement transféré sur la membrane de NF. L'étude du colmatage lors du test réalisé a permis de mettre en évidence l'apparition des phénomènes de blocage de pores de la membrane, principalement dus aux acides humiques. La formation d'un gâteau hétérogène sur la membrane, composé majoritairement d'alginates, est ensuite observée. Les mécanismes de colmatage sont similaires à ceux rencontrés en UF, mais plus accentués car la membrane de nanofiltration permet de retenir plus de matières organiques dissoutes du fait de sa plus faible porosité. Les outils d'autopsie membranaire ont permis d'apporter des informations complémentaires sur le type et la structure du colmatage ainsi que sur les composés qui prennent part au colmatage.

# Perspectives

Les travaux réalisés ont permis d'envisager une filière de prétraitement, composée des étapes de filtration granulaire, d'ultrafiltration et de nanofiltration, pour lutter contre les efflorescences algales. Cependant l'étude réalisée doit être approfondie et la filière de prétraitement proposée nécessite d'être optimisée. Des efforts doivent être poursuivis pour mieux comprendre les mécanismes de colmatage des matériaux des procédés de prétraitement d'eau de mer utilisés.

Dans le cas du filtre à sable, l'anthracite montre de bonnes capacités d'adsorption, il peut être envisagé d'étudier les performances du filtre à sable bicouche lorsque la hauteur de l'anthracite est augmentée par rapport aux essais réalisés. De plus un autre matériau qui aurait des propriétés plus adsorbantes que l'anthracite pourrait remplacer ce dernier avantageusement.

Concernant l'étape d'ultrafiltration, afin de mieux comprendre l'influence de chaque composé sur le colmatage de la membrane pour le cas de l'eau de mer reconstituée sans micro-algues, il pourrait être envisagé de procéder à des filtrations avec chaque composé pris séparément. Une étude spécifique sur la recherche des conditions optimales de rétro-lavages pourrait être menée. L'utilisation d'une membrane moins poreuse pourrait être utilisée afin de mieux retenir les matières organiques.
Pour mieux comprendre les mécanismes de colmatage des membranes d'UF, il pourrait être intéressant d'appliquer la démarche d'autopsie membranaire à l'ultrafiltration, comme cela a été fait dans le chapitre 6 pour la nanofiltration. Cette étude viendrait en complément d'informations obtenues par les analyses physico-chimiques de l'eau de mer traitée.

Dans le cas de l'étape de nanofiltration, dans un premier temps les essais réalisés doivent être confirmés. Ensuite, pour continuer l'étude préliminaire, des essais de nanofiltration d'eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* (cas d'un bloom) préalablement ultrafiltrée doivent être réalisés, sur de plus longues durées pour approfondir l'étude du colmatage et le suivi de l'évolution de la qualité d'eau produite.

Enfin des essais de filtration d'eau de mer reconstituée enrichie en culture d'*H.triquetra* pourraient être réalisés sur la fillière de prétraitement proposée, prise dans son intégralité. Cela permettrait de valider toute la chaîne de traitement de la filtration granulaire (bicouche) à la nanofiltration, via l'ultrafiltration. Enfin une étude technico-économique pourrait être réalisée sur la filière de prétraitement proposée.

# Références

# A

**Agbekodo** M. et Legube B. (1995). Distribution du CODB d'une eau de surface ayant subi deux types de traitements différents, *Environmental Technology*, 16, 657-666

**Aimar** P., Bacchin P. et Maurel A. (2010 (a)). Filtration membranaire (OI, NF, UF). Aspects théoriques : mécanismes de transfert, *Techniques de l'Ingénieur*, J2789

**Aimar** P., Bacchin P. et Maurel A.. (2010 (b)). Filtration membranaire (OI, NF, UF). Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité, *Techniques de l'Ingénieur*, J2790

**Al-Amoudi** A. (2010). Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review, *Desalination*, 259, 1-10

**Al-Sofi** M. (2000). Seawater desalination - SWCC experience and vision, *Desalination*, 135, 121-139

**Aluwihare** L. et Repeta D. (1999). A comparison of the chemical characteristics of oceanic DOM and extracellular DOM produced by marine algae, *Marine Ecology Progress Series*, 186, 105-117

**Anderson** D., Andersen P., Bricelj V., Cullen J. et Rensel J. (2001). Monitoring and Management Strategies for Harmful Algal Blooms in Coastal Waters, APEC #201-MR-01.1, *Asia Pacific Economic Program, Singapore, and Intergovernmental Oceanographic Commission Technical Series* No.59, Paris

**Arthur** K, Limpsus C., Roelfsema C., Udy J.etShaw G. (2006). A bloom of *Lyngbya majuscula* in Shoalwater Bay, Queensland, Australia: An important feeding ground for the green turtle (*Chelonia mydas*), *Harmful Algae*, 5, 251-265

# B

**Babel** S. et Takizawa S. (2011). Chemical pretreatment for reduction of membrane fouling caused by algae, *Desalination*, 274, 171-176

**Babel** S. et Takizawa S. (2010). Microfiltration membrane fouling and cake behavior during algal filtration, *Desalination*, 261, 46-51

**Bacchin** P., Aimar P. et Sanchez V. (1995). Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE journal*, 41, 368-376

**Bacchin** P., Aimar P. et Field R. (2006). Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, *Journal of membrane science*, 281, 42-69

**Band-Schmidt** C., Morquecho L., Lechuga-Devéze C. et Anderson D. (2004). Effects of growth medium, temperature, salinity and seawater source on the growth of Gymnodinium catenatum (Dipnophyceae) from Bahia Concepcion, Gulf of California, Mexico, *Journal of Plankton Research*, 26, 1459-1470

**Beaulieu** S., Sengco M. et Anderson D. (2005). Using clay to control harmful algal blooms deposition and resuspension of clay/algal flocs, *Harmful Algae*, 4, 123-138

**Benamar** A., Ahfir N.-D., Wang H. et Alem A. (2007). Particle transport in a saturated porous medium: pore structure effects, *Comptes Rendus Geosciences*, 337 497-504

**Benner** R. (2003). Chemical Composition and reactivity, *Biogeochemistry of Marine dissolved organic matter*, Elsevier, chap.3, 59-90

**Benner** R., Biddanda B., Black B et McCarthy M. (1997). Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration, *Marine chemistry*, 57, 243-263

**Biersmith** A. et Benner R. (1998). Carbohydrates in phytoplancton and freshly produced dissolved organic matter, *Marine Chemistry*, 63, 131-144

**Bolch** C., et de Salas M. (2007). A review of the molecular evidence for ballast water introduction of the toxic dinoflagellates *Gymnodinium catenatum* and the *Alexandrium* "*tamarensis* complex" to Austalasia, *Harmful Algae*, 6, 465-485

**Bolch** C. et Reynolds M. (2002). Species resolution and global distribution of microreticulate dinoflagellate cysts, *Journal of Plankton research*, 24, 565-578

**Bravo** I., Vila M., Maso M., Figueroa R. et Ramilo I. (2008). *Alexandrium catenella* and *Alexandrium minutum* blooms in the Mediterranean Sea: Toward the identification of ecological niches, *Harmful Algae*, 7, 515-522

**Brehant** A., Bonnelye V. et Perez M. (2002). Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination, *Desalination*, 144, 353-360

**Brijcelj** V. et Shumway S. (1998). Paralytic shellfish toxins in bivalve molluscs : Occurrence, transfer kinetics and biotransformation, *Reviews in fisheries science*, 6, 315-383

# C

**Cai** M., Zhao S. et Liang H. (2010). Mechanisms for the enhancement of ultrafiltration and membrane cleaning by different ultrasonic frequencies, *Desalination*, 263, 133-138

**Campinas** M. et Rosa M. (2010). Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems, *Water research*, 44, 1636-1644

**Caron** D., Garneau M.-E., Seubert E., Howard M., Darjany L., Schnetzer A., Cetinic I., Filteau G. Lauri P., Jones B. et Trussell S. (2010). Harmful algae and their potential impacts on desalination operations off southern California, *Water research*, 44, 385-416

**Carrol** T., King S., Gray S., Bolto B. et Booker N. (2000). The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment, *Water research*, 34, 2861-2868

**Castaing** J.-B., Massé A., Pontié M., Séchet V., Haure J. et Jaouen P. (2010). Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae, *Desalination*, 253, 71-77

**Castaing** J.-B., Massé A., Pontié M., Séchet V., Haure J. et Jaouen P. (2011). Immersed hollow fibres microfiltration (MF) for removing undesirable micro-algae and protecting semi-closed aquaculture basins, *Desalination*, 276, 386-396

**Castaing** J.-B. (2011). Procédés de traitement de l'eau de mer en conchyliculture pour la sauvegarde et le maintien de la qualité des mollusques bivalves, Thèse, Université de Nantes, 275p.

**Chen** J.-J., Yeh H.-H. et Tseng I-C. (2009). Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal - Pilot andbench scale tests, *Chemosphere*, 74, 840-846

**Chiou** Y.-T., Hsieh M.-L. et Yeh H.-H.. (2010). Effect of algal extracellular polymer substances on UF membrane fouling, *Desalination*, 250, 648-652

**Cho** J., Amy G. et Pellegrino J. (2000). Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane, *Journal of membrane Science*, 164, 89-110

**Conlon W**., et McClellan S. (1989). Membrane softening treatment process comes of age, *Journal of AWWA*, 81, 47-51

**Copin-Montégut** G. (1991). Chimie de l'eau de mer, *Institut Océanographique*, 320p.

**Copin-Montégut** G. (2002). Propriétés physiques de l'eau de mer, *Techniques de l'ingénieur*, K170

**Coral** L., De Oliveira Proença L., De Jesus Bassetti F. et Lapolli F. (2011). Nanofiltration membranes applied to the removal of saxitoxin and congeners, *Desalination and Water treatment*, 27, 8-17

**Costa** A., De Pinho M. et Elimelech M. (2006). Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration, J*ournal of membrane science*, 281, 716-725

# D

**Dach** H. (2008). Comparaison des opérations de nanofiltration et d'osmose inverse pour le dessalement sélectif des eaux saumâtres : de l'échelle du laboratoire au pilote industriel, Thèse, Université d'Angers

**Danis** P. (2003). Dessalement de l'eau de mer, *Techniques de l'ingénieur*, J2700

**Dégremont** (2005). Mémento technique de l'eau, France, Editions Lavoisier, 1718p., ISBN 2-7430-0717-6

**De Nardi** F. (2009). Excès de phosphore et de matières organiques naturelles dans les eaux de retenues : diagnostic et remèdes Cas du lac de Ribou à Cholet (Maine-et-Loire, France), Thèse, Université d'Angers, Angers

**Dionysiou** D. (2010). Overview: Harmful algal blooms and natural toxins in fresh and marinewaters - Exposure, occurrence, detection, toxicity, control, management and policy, *Toxicon*, 55, 907-908

**Djehiche** A., Canseco V., Omari A. et Bertin H. (2009). Etude expérimentale du dépôt de particules colloidales en milieu poreux : influence de l'hydrodynamique et de la salinité, *Comptes rendus mecanique*, 337, 682-692

**Doucette** G., McGovern E. et Babinchak J. (1999). Algicidal bacteria active against *Gymnodinium breve* (Dinophycea).I.Bacterial isolation and characterization of kiling activity, *Journal of Phycology*, 35, 1447-1454

# E

**Erard-Le Denn** E., Chrétiennot-Dinet M. et Probert I. (2000). First report of parasitism on the toxic dinoflagellate *Alexandrium minutum* Halim, *Estuarine, costal and shelf science*, 50, 109-113

# F

**Fan** L., Harris J., Roddick F. et Booker N. (2001). Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes, *Water research*, 3, 4455-4463

**Farooque** A., Green T., Mohammed N. et Al-Muali F. (2009). Autopsy of NF membranes after 5 years of operation at the Ummlujj SWRO plant, *Desalination and water treatment*, 3, 83-90

**Field** R., Wu D., Howell J. et Gupta B. (1995). Critical flux concept for microfiltration fouling, *Journal of membrane science*, 100, 259-272

**Fievrez** E. et Bonnélye V. (2009). Impact environnemental du dessalement: contraintes et avancées, *Revue HTE*, 142, 103-110

**Flemming** H.-C., Murthy P., Venkatesan R. et Cooksey K. (2009). Marine and industrial biofouling, *Edition Heidelberg*, Berlin, 333p.

**Frehi** H., Couté A., Mascarell G., Perrette-Gallet C., Ayada M. et Hitchem Kara M. (2007). Dinoflagellées toxiques et/ou responsables de blooms dans la baie d'Annaba (Algérie), *Compte Rendu Biologies*, 330, 615-628

**Furukawa** D. (2006). A global perspective of low pressure membrane, Report, *National water research institute*, 13p.

# G

**Gai** X.-J. et Kim H.-S. (2008). The role of powdered activated carbon in enhancing the performance of membrane systems for water treatment, *Desalination*, 225, 288-300

**Gaid** K. et Treal Y. (2007). Le dessalement des eaux par osmose inverse: l'expérience de Véolia Water, *Desalination*, 203, 1-14

**Gao** S., Yang J., Tian J., Ma F., Tu G. et Du M. (2010 (a)). Electro-coagulation-flotation process for algae removal, *Journal of hazardous materials*, 177, 336-343

**Gao** S., Du M., Tian J., Yang J., Yang J., Ma F. et Nan J. (2010 (b)). Effects of chloride ions on electro-coagulation-flotation process with aluminium electrodes for algae removal, *Journal of hazardous materials*, 182, 827-834

**Gárate-Lizárraga** I., López-Cortes D., Bustillos-Guzmán J. et Hernandez-Sandoval F. (2004). Blooms of *Cochlodinium polykrikoides* (Gymnodiniaceae) in the Gulf of California, Mexico, *Revista de Biologia Tropical*, 52, ISSN 0034-7744

**Gárate-Lizárraga** I., Band-Schmidt C., Lopéz-Cortés D. et Del Socorro Muñetón-Gómez M. (2009). Bloom of *Scrippsiella trochoidea* (Gonyaulacaceae) in a shrimp pond in the southwestern Gulf of California, Mexico, *Marine Pollution Bulletin*, 58, 145-149

**Glibert** P., et Burkholder J. (2006). The complex relationship between increases in fertilization of the earth, coastal eutrophication and proliferation of harmful algal bloom, *Ecological Studies*, 189, 341-354

**Guastalli** A., Simon F.-X., Penru Y., De Kerchove A., Llorens J. et Baig S. (2013). Comparison of DMF and UF pre-treatments for particulate material and dissolved organic matter removal in SWRO desalination, *Desalination*, 323, 144-150

**Guilbaud** J. (2012). Étude des procédés membranaires pour le traitement des eaux de ballast : microfiltration ou ultrafiltration pour la rétention de microalgues invasives et/ou toxiques, Thèse, Université de Nantes

**Guillard** R. et Hargraves P. (1993). Stichochrysis immobilis is a diatom, not a chrysophyte, *Phycologia*, 32, 234-236

# H

**Hallegraeff** G. (1992). Harmful algal blooms in the Australian region, *Marine Pollution Bulletin*, 25, 186-190

**Hama** T. et Yanagi K. (2001). Production and neutral aldose composition of dissolved carbohydrates excreted by marine phytoplankton populations, *Limmology and Oceanography*, 46, 1945-1955

**Harvey** G., Boran D., Chesal L. et Tokar J. (1984). The structure of marine fulvic and humic acids, *Marine Chemistry*, 12, 119-132

**Hassan** A., Al-Sofi M., Al-Amoudi A., Jamaluddin A., Farooque A., Rowaili A., Dalvi A., Kither N, Mustafa G. et Al-Tisan I. (1998). A new approch to membrane and thermal seawater desalination process using nanofiltration membranes (Part I), *Desalination*, 118, 35-51

**Hassan** A., Farooque A., Jamaluddin A., Al-Amoudi A., Al-Sofi M., Al-Rubaian A., Kither N., Al-Tisan I. et Rowaili A. (2000). A demonstration plant based on the new NF-SWRO process, *Desalination*, 131, 157-171

**Hassan** A., Farooque A., Jamaluddin A., Al-Sofi M., Al-Ajlan A., Hamed O., Al-Amoudi S., Al-Rubaian A. et Kither N. (2002). Conversion and operation of the commercial plant Umm Lujj SWRO Plant, *Abstract, Paper presented in IDA Conferences*, Manama Bahrain, 21p.

**Heisler** J. Gobler C., Heil C., Humphries E., Lewitus A., Magnien R., Marshall H., Sellner K., Stockwell D., Stoecker D. et Suddleson M. (2008). Eutrophication and harmful algal blooms: A scientific consensus, *Harmful Algae*, 8, 3-13

**Henderson** R., Baker A., Parsons S. et Jefferson B. (2008 a)). Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms, *Water research*, 42, 3435-3445

**Henderson** R., Chips M., Cornwell N., Hitchins P., Holden B., Hurley S. Parsons S., Wetherill A. et Jefferson, B. (2008 b)). Experiences of algae in UK waters: a treatment perspective, *Water and environment journal*, 22, 184-192

**Hilal** N., Al-Zoubi H., Darwish N. et Mohammad A. (2007). Performance of nanofiltration membranes in the treatment of synthetic and real seawater, *Separation Science and Technology*, 42, 493-515

**Hong** S. et Elimelech M. (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *Journal of membrane science*, 132, 159-181

**Huang** H., Lee N., Yong T., Amy G., Lozier J., et Jacangelo J. (2007). Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow fiber membranes: Effetcs of NOM source and hydrodynamic conditions, *Water research*, 41, 3823-3832

**Huang** C.-J. et Dong Q.-X. (2000). Taxonomic and biological studies on causative organisms from a large scale red tide occuring in pearl river estuary in the spring, 1998 II, *Oceanologia et limnologia sinica*, 03

**Huang** H., Lee N., Young T., Amy G., Lozier J. et Jacangelo J. (2007). Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: Effects of NOM source and hydrodynamic conditions, *Water research*, 41, 3823-3832

# I

**Ittekkot** V., Brockmann U., Michaelis W. et Degens E. (1981). Dissolved free and combined carbohydrates during a phytoplankton bloom in the northern North Sea, *Marine Ecology - Progress Series*, 4, 299-305

# J

**Jarusutthirak** C., Amy G. et Croué J.-P. (2002). Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EFOM) isolates on NF and UF membranes, *Desalination*, 145, 247-255

**Jeong** H., Kim J., Yoo Y., Kim S., Song J., Kim T., Seong K., Kang N., Kim M., Kim J., Kim S., Ryu J., LeeH. et Yih W. (2008). Control of the harmful algae *Cochlodinium polykrikoides* by the naked ciliate Strombidinopsis jeokoin mesocosm enclosures, *Harmful Algae*, 7, 368-377

**Jermann** D., Pronk W., Meylan S. et Boller M. (2007). Interplay of different NOM fouling mechanism during ultrafiltration for drinking water production, *Water research*, 41, 1713-1722

**Jermann** D., Pronk W., Kägi R., Halbeisen M. et Boller M. (2008). Influence of interactions between NOM and particules on UF fouling mechanisms, *Water research*, 42, 3870-3878

# K

**Katsoufidou** K., Yiantsios S . et Karabelas A. (2005). An experimental study of UF membrane fouling by humic acids and sodium alginate solutions : the effect of backwashing on flux recovery, *Desalination*, 220, 214-227

**Katsoufidou** K., Yiantsios S. et karabelas A. (2007). Experimental study of microfiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing, *Journal of membrane science*, 300, 137-146

**Katsoufidou** K., Sioutopoulos D., Yiantsios S . et Karabelas A. (2010). UF membranes fouling by mixtures of humic acids and sodium alginate: Fouling mechanism and reversibility, *Desalination*, 264, 220-227

**Kennedy** M., Kamanyi J. Heijman B. et Amy G. (2008). Colloidal organic matter fouling of UF membranes: role of NOM composition & size, *Desalination*, 220, 200-213

**Kennish** M. (2001). Practical Handbook of marine Science, CRC press, 876p.

**Khirani** S., Ben Aim R. et Manero M-H. (2006). Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF-MFI), *Desalination*, 191, 1-7

**Kim** D.-I., Matsuyama Y., Nagasoe S., Yamagichi M., Yoon Y.-H., Oshima Y., Imada N. et Honjo T. (2004). Effects of temperature, salinity and irradiance on the growth of the harmful red tide dinoflagellate *Cochlodinium polykrikoides* Margalef (Dinophyceae), *Journal of plankton research*, 26, 61-66

**Kim** J., Shi W., Yuan Y. et Benjamin M. (2007). A serial filtration investigation of membrane fouling by natural organic matter, *Journal of membrane science*, 294, 115-126

**Kim** S.-H. et Yoon J.-S. (2005). Optimization of microfiltration for seawater suffering from red-tide contamination, *Desalination*, 182, 315-321

**Kimura** K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G. et Ohkuma N. (2004). Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water, *Water research*, 38, 3431-3441

**Kudela** R. et Globler C. (2012). Harmful dinoflagellate blooms caused by *Cochlodinium sp.* : Global expansion and ecological strategies facilitating bloom formation, *Harmful algae*, 14, 71-86

**Kwon** B., Park N. et Cho P. (2005). Effect of algae on fouling and efficiency of UF membranes, *Desalination*, 179, 203-214

# L

**Labry** C., Erard-Le Denn E., Chapelle A., Fauchot J., Youenou A., Crassous M., Le grand J. et Lorgeoux B. (2008). Competition for phosphorus between two dinoflagellates : A toxic *Alexandrium minutum* and a non-toxic *Heterocapsa triquetra*, *Journal of experimental marine biology and ecology*, 358, 124-135

**Ladner** D., Vardon D. et Clark M. (2010). Effects of Shear on microfiltration and ultrafiltration fouling by marine bloom-forming algae, *Journal Membrane Science*, 356, 33-43

**Lassus** P., Baron R., Garen P., Truquet P., Masselin P., Bardouil M., Leguay D. et Amzil Z. (2004). Paralytic shellfish poison outbreaks in the Penzé estuary : Environmental factors affecting toxin uptake in the oyster, *Crassostrea gigas*, *Aquatic living resources*, 17, 207-214

**Le-Clech** P., Marselina Y., Ye Y., Stuetz R. et Chen V. (2007). Visualisation of polysaccharide fouling on microporous membrane using different characterisation techniques, *Journal of membrane science*, 290, 36-45

**Lee** N., Amy G., Croué J.-P. et Buisson H. (2004). Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM), *Water research*, 38, 4511-4523

**Lee** N., Amy G. et Lozier J. (2005). Understanding natural organic matter fouling in low-pressure membrane filtration, *Desalination*, 178, 85-93

**Lee** N., Amy G. et Croué J.-P. (2006). Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associate with allochthonous versus autochthonous natural organic matter, *Water research*, 40, 2357-2368

**Leparc**, J., Rapenne S. Courties C., Lebaron P. Croué J.-P., Jacquemet V. et Turner G. (2007). Water quality and performance evaluation at seawater reverse osmosis plants through the use of advanced analytical tools, *Desalination*, 203, 243-255

**Leparc** J. (2010). Dessalement : deux grandes technologies, Présentation Veolia Environnement, Angers

**Li** Q. et Elimelech M. (2004). Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms, *Environmental Sciences and Technology*, 38, 4683–4693

**Li** S., Heijman S., Verbeck J., Verliefde A., Amy G. et van Dijk J.-C. (2012). Removal of different fractions of NOM foulants during demineralized water backwashing, *Separation and purification technology*, 98, 186-192

**Liang** H., Yang Y., Gong W., Li X. et Li G. (2008). Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system, *Desalination*, 222, 74-80

**Liang** H., Nan J., He W.-J. et Li G. (2009). Algae removal by ultrasonic irradiation-coagulation, *Desalination*, 239, 191-197

**Lin** C.-F., Huang Y.-J. et Hao O. (1999). Ultrafiltration processes for removing humic substances : effect of molecular weight fractions and PAC treatment, *Water research*, 33, 1252-1264

**Lo** S., Dia M., Diawara C. Pontié M., Ould Mahmoud A., Fagel M., Ndongo M., Rumeau M. (2008). Caractérisation et modélisation du transfert de matière de membranes de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI) commerciales : Application au dessalement sélectif d'une eau faiblement saumâtre de Mauritanie, *Société ouest-africaine de chimie*, 25, 19-33

# M

**Maurel** A. (2001& 2006). Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, Paris, Editions Tech&Doc., 286p.

**McCarthy** M., Hedges J. et Benner R. (1996). Major Biochemical composition of dissolved high molecular weight organic matter in seawater, *Marine Chemistry*, 55, 281-297

**McDowell-Boyer** L., Hunt J. et Sitar N. (1986). Particle transport through porous media, *Water Resources Research*, 22, 1901-1921

**Mendret** J. (2007). Mise au point de methods de characterisation du colmatage de membranes: application à la caractérisation in situ d'un depot particulaire en ultrafiltration frontale en lien avec les performances du procédé, Thèse, Institut Nationale des Sciences Appliquées, Toulouse, 246p.

**Menjeaud** C., Pontié M. et Rumeau M. (1993). Mécanismes de transfert en osmose inverse, *Entropie*, 129, 13-29

**Meon** B. et Kirchman D. (2001). Dynamics and molecular composition of dissolved organic material

during experimental phytoplankton blooms, *Marine Chemistry*, 75, 185-199

**Merle** T., Dramas L., Garcia-Molina V. et Croué J.-P. (2013). Influence of algal cells and algal organic matter (AOM) on PVDF membrane fouling during seawater ultrafiltration, *Desalination using Technology*, 7-10 Avril 2013, Sitges, Espagne, Conférence orale

**Mohamed** Z. et Mesaad I. (2007). First report on *Noctiluca scintillans* blooms in the Red Sea off the coasts of Saudi Arabia : consequences of eutrophication, *Oceanologia*, 49, 337-351

**Moonkhum** M., Lee Y. et Seok Y. (2010). Review of seawater natural organic matter fouling and reverse osmosis transport modeling for seawater reverse osmosis desalination, *Desalination and Water treatment*, 15, 92-107

**Mulholland** M., Morse R., Boneillo G., Bernhardt P., Filippino K., Procise L., Blanco-Garcia J., Marshall H., Egerton T., Hunley W., Moore K., Berry D. et Globler C. (2009). Understanding causes and impacts of the dinoflagellate, *Cochlodinium polykrikoides*, blooms in the Chesapeake Bay, *Estuaries and Coasts*, 32, 734-747

# N

**Naceur** M., Ait Messaoudene N. et Aggoun A. (2003). Microfiltration reinforced adsorption of humic acids onto modified Algerian clay, *Desalination*, 158, 1-3

**NGuyen** H. (2012). Etude des mécanismes de consolidation et d'abrasion du dépôt à l'interface membrane/suspension dans le cas d'une filtration tangentielle de milieux complexes, Thèse, Université de Nantes

**Nilson** J. et Digiano F. (1996). Influence of NOM composition on nanofiltration, *American Water works Association*, 88, 53-66

# O

**Ould Mohamedou** E., Penate Suarez D., Vince F., Jaouen P, Pontié M. (2010 a)). New lives for old reverse osmosis (RO) membranes, *Desalination*, 253, 62-70

**Ould Mohamedou** E., Tang M.-Y., Lebkiri A., Rifi H. De la Puente Gonzalez S., Penate Suarez D., Ould mahmoud A., Fagel M., Jaouen P. et Pontié M. (2010 b)). Autopsie d'une membrane d'osmose inverse usagée prélévée dans le parc national du banc d'Arguin (PNBA) en Mauritanie : Cas d'étude de Teichitt, *Revue des sciences de l'eau/Journal of water science*, 23, 147-158

# P

**Pearce** G. (2007). Introduction to membranes: Manufacturers' comparison: Part 3, *Filtration + Separation*, December 2007, 30-33

**Penna** A., Bertozzini E., Battocchi C., Galluzzi L., Giacobbe M., Vila M., Garces E., Lugliè A. et Magnani M. (2007). Monitoring of HAB species in the Mediterranean Sea through molecular methods, *Journal of Plankton research*, 29, 19-38

**Petry** M., Sanz M., Langlais C., Bonnélye V., Durand JU.-P., Guevara D., Mantovani Nardes W. et Homma Saemi C. (2007). The El Coloso (Chile) reverse osmosis plant, *Desalination*, 203, 141-152

**Plantier** S., Castaing J.-B., Sabiri N.-E., Massé A., Jaouen P. et Pontié M. (2013). Performance of a sand filter in removal of algal bloom for SWRO pre-treatment, *Desalination and Water treatment*, 51, 1836-1846

**Pontié** M., Lhassani A., Diawara C., ElanaA., Innocent C., AUreau D., Rumeau M., Croué J.-P., Buisson H. et Hemery P. (2004). Seawater nanofiltration for the elaboration of usable salty waters, *Desalination*, 167, 347-355

**Pontié** M., Rapenne S., Thekkedath A., Duchesne J., Jacquemet V., Leparc J. et Suty H. (2005). Tools for autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review, *Desalination*, 181, 75-90

**Pontié M.**, Dach H., Leparc J., Hafsi M. et Lhassani A. (2008). Novel approach combining physico-chemical characterizations and masse transfer modeling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification, *Desalination*, 221, 174-191

**Pontié** M., Thekkedath A., Kecili K., Dach H., De Nardi F. et Castaing J.B. (2012). Clay filter-aid in ultrafiltration (UF) of humic acid solution, *Desalination*, 292, 73-86

**Pontié** M., Derauw J.-S., Plantier S, Edouard L et Bailly L. (2013). Seawater desalination : nanofiltration – a substitue for reverse osmosis ?, *Desalination and water treatment*, 51, 485-495

**Prou** S. (1993). Etude du pouvoir colmatant des contaminantes non-dissous de l'eau de mer, *Rapport de fin d'étude approfondies*, Univsersité de Nantes, Saint-Nazaire, 48p.

# Q

**Qu** F., Liang H., Tian J., Yu H., Chen Z. et Li G. (2012 a)). Ultrafiltration (UF) membrane fouling caused by cyanobacteria : Fouling effects of cells and extracellular organics matter (EOM), *Desalination*, 293, 30-37

**Qu** F., Liang H., Wang Z., Wang H., Yu H., et Li G. (2012 b)). Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matter (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase : Influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms, *Water research*, 46, 1490-1500

**Qu** F., Liang H., He J., Ma J., Wang Z., Yu H. et Li G. (2012 c)). Characterization of dissolved extracellular organic matter (dEOM) bound extracellular organic matter (bEOM) of *Microcystis aeruginosa* and their impacts on UF membrane fouling, *Water research*, 46, 2881-2890

# R

**Remigy** J.-C. et Desclaux S. (2007). Filtration membranaire (OI, NF,UF): Présentation des membranes et modules, *Techniques de l'ingénieur*, J2791

**Remize** P.-J., Laroche J.-F., Leparc J. et Schrotter J.-C. (2009). A pilot-scale comparison of granular media filtration and low pressure membrane filtration for seawater pretreatment, *Desalination and water treatment*, 5, 6-11

**Resosudarmo** A., Ye Y., Le-Clech P. et Chen V. (2013). Analysis of UF membrane fouling mechanisms caused by organic interactions in seawater, *Water research*, 17, 911-921

**Richlen** M., Morton S., Jamali E., Rajan A. et Anderson D. (2010). The catastrophic 2008-2009 red tide in the Arabian gulf region with observations on the identification and phylogeny of the fish-killing dinoflagellate *Cochlodinium polykrikoides*, *Harmful Algae*, 9, 163-172

**Rickman** M., Pellegrino J. et Davis R. (2012). Fouling phenomena during membrane filtration of micro-algae, *Journal of membrane science*, 43, 33-42

**Rodier** J., Bazin C., Broutin J.-C., Chambon P., Champsaur H. et Rodi L. (1996). L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, Paris, Dunod, 1381p.

# S

**Sabiri** N.-E., Castaing J.-B., Massé A. et Jaouen P. (2012). Performance of a sand filter in removal of micro-algae from seawater in aquaculture production system, *Environmental Technology*, 33, 667-676

**Sanotec**, B. (2008). Pre-treatment of seawater by nanofiltration. BESIX Sanotec, 06 juillet 2011, http://www.besixsanotec.be/page.asp?id=299&langue=EN

**Schippers** J-C. et Verdouw J. (1980). The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, *Desalination*, 32, 137-148

**Sellner** K. et Doucette G. (2003). Harmful algal blooms: causes, impacts and detection, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30, 383-406

**Sengco** M. et Anderson D. (2004). Controlling harmful algal bloom through clay flocculation, *Journal of Eukaryotic microbiology*, 51, 169-172

**Sioutopoulos** D. et Karabelas A. (2012). Correlation of organic fouling resistances in RO anf UF membrane filtration under constant flux and constant pressure, *Journal of membrane science*, 407-408, 34-46

**Seidel** A. et Elimelech M. (2002). Coupling between chemical and physical interactions in NF membrane fouling by natural organic matter: impactions for fouling control, *Journal of membrane science*, 203, 245–255

**Song** Y., Su B., Gao X. et Gao C. (2012). The performance of polyamide nanofiltration membrane for long-term operation in an integrated membrane seawater pretreatment system, *Desalination*, 296, 30-36

**Song** Y., Sivakumar S., Woo J.-H., Ko S.-J., Hwang E.-J. et Jo Q. (2010). Removal of *Cochlodinium polykrikoides* by dredged sediment: A field study, *Harmful algae*, 9, 227-232

**Spatharis** S., Dolapsakis N., Economou-Amilli A;, Tsirtsis G. et Danielidis D. (2009). Dynamics of potentially harmful microalgae in a confined Mediterranean Gulf-Assessing the risk of bloom formation, *Harmful Algae*, 8, 736-743

# T

**Tang** Y. et Glober C. (2009). Characterization of the toxicity of *Cochlodinium polykrikoides* isolates from Northeast US estuaries to finfish and shellfish, *Harmful algae*, 8, 454-462

**Thangaraja** M., Al-Aisry A. et Al-Kharusi L. (2007). Harmful algal blooms and their impacts in the middle and outer ROPME sea area, *International Journal of Oceans and Oceanography*, 2, 85-98

**Tomas** C. et Smayda T. (2008). Red tide blooms of *Cochlodinium polykrikoides* in a costal cove, *Harmful algae*, 7, 308-317

# V

**Van Hoof** S., Minnery J. et Mack B. (2001). Dead-end ultrafiltration as alternative pre-treatment to reverse osmosis in seawater desalination: a case study, *Desalination*, 139, 161-168

**Ventresque** C., Gisclon V., Bablon G. et Chagneau G. (2000). An outstanding feat of modern technology : the Mery-sur-Oise nanofiltration treatment plant (340.000m³/j), *Desalination*, 131, 1-16

**Vershinin** A., Moruchkov A., Leighfield T., Sukhanova I., Pan'kov S., Morton S. et Ramsdell J. (2005). Potentially toxic algae in the coastal phytoplankton of the Northeast Black Sea in 2001-2002, *Oceanology*, 45, 224-232

**Vial** D. et Doussau G. (2002). The use of microfiltation membranes for seawater pretreatment prior to reverse osmosis membranes, *Desalination*, 153, 141-147

**Violleau D.**, Essis-Tome H., Habarou H., Croué J.P. et Pontié M. (2005). Fouling studies of a polyamide nanofiltration membrane by selected natural organic matter: an analytical approach, *Desalination*, 173, 223-228

**Volk** C. J., Volk C. B. et Kaplan L. (1997). Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater, *Limmology and oceanography*, 42, 39-44

**Voutchkov** N. (2010). Seawater pretreatment, Bangkok, Edition: Water treatment academy, 173p.

**Vrijenhoek** E., Hong S. et Elimelech M. (2001). Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of membrane science*, 188, 115–128

# W

**Whyte** J., Haigh N., Ginther N. et Keddy L. (*2001*). First record of blooms of *Cochlodinium sp.* (Gymnodiniales, Dinophyceae) causing mortality to aquacultured salmon on the west coast of Canada, *Phycologia*, 40, 298-304

**Wolf** P., Siverns S. et Monti S. (2005). UF membranes for RO desalination pretreatment, *Desalination*, 182, 293-300

# Y

**Yan** T., Zhou M.-J. et Zou J.-Z. (2002). A national report on harmful algal blooms in China, Harmful algal blooms in the PICES region of the North Pacific, Report 23, 18p., http://www.pices.int/publications/scientific_reports/Report23/default.aspx

**Yin** K., Song X.-X., Liu S., Kan J. et Qian P.-Y. (2008). Is inorganic nutrient enrichment a driving force for the formation of red tides? A case study of the dinoflagellate *Scripssiella trochoidea* in an embayment, *Harmful Algae*, 8, 54-59

# Z

**Zhang** Y., Tian J., Nan J., Gao S., Liang H., Meilian W. et Guibai L. (2011). Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water, *Journal of hazardous materials*, 186, 1415-1424

**Zingone** A. et Enevoldsen H. (2000). The diversity of harmful algal blooms: a challenge for science and management, *Ocean & Coastal Management*, 43, 725-748

Sites internet :

**Identifying Harmful Marine Dinoflagellates**, consulté le 16/09/13, http://botany.si.edu/references/dinoflag/taxa.htm#Prorocentrum

**Algae Base**, consulté le 16/09/13, http://www.algaebase.org/

# ANNEXES

# ANNEXE I: Recensement des différentes espèces algales formant des blooms dans differentes régions

| Localisation | Espèces | Famille | Toxines | Références |
|---|---|---|---|---|
| **Australie** | | | | |
| | *Alexandrium minitum* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Hallegraeff, 1992;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Alexandrium catenella* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Hallegraeff, 1992;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Anabaena circinalis* | Cyanobactéries | Anatoxine-a (neurotoxine) (America EU) + PSPs (Australia) | *Hallegraeff, 1992* |
| | *Cochlodinium helix* | Dinoflagellés | Pas de toxine connue | *Hallegraeff, 1992* |
| | *Dinophysis fortii* | Dinoflagellés | Acide Okadoique, Dinophysistoxines, pectenotoxines | *Hallegraeff, 1992;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Dinophysis acuminata* | Dinoflagellés | Acide Okadoique, Dinophysistoxines, pectenotoxines | *Hallegraeff, 1992;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Gymnodinium catenatum* | Dinoflagellés | Saxotoxines (PSP) | *Bolch et al., 2002; Hallegraeff, 1992;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Gymnodinium galatheanum* | Dinoflagellés | Ichthyotoxique (toxine à déterminer) | *Hallegraeff, 1992;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Gymnodinium mikimotoi* | Dinoflagellés | Gymnodine, non toxique pour les humains | *Hallegraeff, 1992;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Microcystis aeruginosa* | Cyanobactéries | Microcystines (Hépatotoxine) | *Hallegraeff, 1992* |
| | *Nodularia spumigena* | Cyanobactéries | Nodularine (Hépatotoxine) | *Hallegraeff, 1992* |
| | *Prymnesium parvu* | Dinoflagellés | Prymnesine (Hépatotoxine) | *Hallegraeff, 1992* |
| | *Scrippsiella trochoidea* | Dinoflagellés | Non toxique | *Hallegraeff, 1992* |
| | *Gambierdiscus toxicus* | Dinoflagellés | CSP | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Karlodinium veneficum* | Dinoflagellés | Ichthyotoxique | Algae base ; Identifying Harmful marine dinoflagellates |
| | *Lyngbya spp.* | Cyanobactéries | Lyngbyatoxin | *Arthur et al., 2006* |
| | *Prorocentrum lima* | Dinoflagellés | DSP (acide Okadaique) | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Noctiluca Scintillans* | Dinoflagellés | Non-toxique | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| **Etats-Unis** | | | | |
| West coast | *Alexandrium spp.* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *A.acatenella* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | *A.fundyense* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Caron et al., 2010* |
| | *A.hiranoi* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Caron et al., 2010* |
| | *A.ostenfeldii* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *A.tamarense* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Lingulodinium polyedrum* | Dinoflagellés | Yessotoxines | *Caron et al., 2010* |
| | *Gonyaulax spinifera* | Dinoflagellés | Yessotoxines | *Caron et al., 2010* |
| | *Protoceratium reticulatum* | Dinoflagellés | Yessotoxines | *Caron et al., 2010* |
| | *Dinophysis spp.* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010* |
| | *D.acuminata* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *D.acuta* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *D.caudata* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *D.fortii* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *D.norvegica* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *D.tripos* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Prorocentrum spp.* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010* |
| | *P.micans* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *P.minimum* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Caron et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Chattonella marina* | Raphidophytes | Brevetoxines | *Caron et al., 2010* |
| | *Fibrocapsa japonica* | Raphidophytes | Brevetoxines | *Caron et al., 2010* |
| | *Heterosigma akashiwo* | Raphidophytes | Brevetoxines | *Caron et al., 2010* |
| North | *Alexandrium minutum* | Dinoflagellés | PSP | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| **Chine** | | | | |
| | *Gymnodinium catenatum* | Dinoflagellés | Saxitoxines et gonyautoxines (PSP) | *Yan et al., 2002;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Alexandrium minutum* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Yan et al., 2002;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Noctiluca Scintillans* | Dinoflagellés | Non-toxique | *Yan et al., 2002;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| East China Sea | *Trichodesmium sp.* | Cyanobactéries | - | *Yan et al., 2002* |
| Bohai Sea | *Gymnodinium sp.* | Dinoflagellés | PSP | *Yan et al., 2002* |
| Bohai Sea | *G. sanguineum* | Dinoflagellés | Ichthyotoxique | *Yan et al., 2002;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| Bohai Sea | *Ceratium furca* | Dinoflagellés | Non toxique | *Yan et al., 2002; Thangaraja et al., 2007;* Science direct |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Golfe d'Oman** | | | | |
| | *Noctiluca Scintillans* | Dinoflagellés | Non toxique | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Trichodesmium sp.* | Cyanobactéries | - | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Ceratium furca* | Dinoflagellés | Non toxique | *Thangaraja et al., 2007;* Science direct |
| | *Ceratium fusus* | Dinoflagellés | Non toxique | *Thangaraja et al., 2007;* Science direct |
| | *Ceratium massiliense* | Dinoflagellés | Non toxique | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Ceratium falcatiforma* | Dinoflagellés | Non toxique | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Ceratium belone* | Dinoflagellés | - | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Ceratium trichoceros* | Dinoflagellés | Non toxique | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Gymnodinium sp.* | Dinoflagellés | PSP | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Prorocentrum micans* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Pyrophacus horologicum* | Dinoflagellés | - | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Dinophysis caudata* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Dinophysis cuneus* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Thangaraja et al., 2007* |
| | *Gonyaulax diegensis* | Dinoflagellés | DSP | *Thangaraja et al., 2007* |
| **Golfe persique** | | | | |
| | *Cochlodinium polykrikoides* | Dinoflagellés | Pas de toxine connue | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Gymnodinium catenatum* | Dinoflagellés | Saxitoxines, gonyautoxines (PSP) | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Dinophysis caudata* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *D. acuta* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Mohamed et al., 2007 ; Richlen et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Prorocentrum minimum* | Dinoflagellés | Venerupin (Hépatotoxines) | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates *; Mohamed et al., 2007* |
| | *P. compressum* | Dinoflagellés | - | *Mohamed et al., 2007 ; Richlen et al., 2010* |
| | *Ceratium furca* | Dinoflagellés | Non toxique | *Mohamed et al., 2007 ; Richlen et al., 2010* |
| Arabie Saoudite | *Noctulica Scintillans* | Dinoflagellés | Non toxique | *Mohamed et al., 2007 ; Richlen et al., 2010 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| **Méditerranée** | | | | |
| Espagne | *Alexandrium minutum* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Bravo et al., 2008;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Alexandrium catenella* | Dinoflagellés | Saxitoxine (PSP) | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | *Dinophysis sp.* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Ostréopsis ovata* | Dinoflagellés | Toxique pour la faune marine, Palytoxine | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| Algérie | *Alexandrium minutum* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Frehi et al., 2007;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Dinophysis sacculus* | Dinoflagellés | Acide okadaique (DSP) | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Gymnodinium chlorophorum* | Dinoflagellés | Ichthyotoxique | *Ifremer, 2009,* lien |
| | *Gymnodinium catenatum* | Dinoflagellés | Saxitoxines, gonyautoxines (PSP) | *Frehi et al., 2007;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Alexandrium catenella* | Dinoflagellés | Saxitoxines (PSP) | *Frehi et al., 2007 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Dinophysis caudata* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Frehi et al., 2007 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *D. fortii* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Frehi et al., 2007 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *D. tripos* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Frehi et al., 2007 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Ostreopsis ovata* | Dinoflagellés | Palytoxine | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Scrippsiella trochoidea* | Dinoflagellés | Non toxique | *Frehi et al., 2007* |
| Mer Ligurienne | *Ostreopsis ovata* | Dinoflagellés | Palytoxine | *Penna et al., 2007;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| Mer Tyrrhénienne | *Ostreopsis ovata* | Dinoflagellés | Palytoxine | *Penna et al., 2007;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| Mer adriatique | *Ostreopsis ovata* | Dinoflagellés | Palytoxine | *Penna et al., 2007;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| Marseille | *Ostreopsis ovata* | Dinoflagellés | Palytoxine | Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| Golfe de Kalloni | *Alexandrium insuetum* | Dinoflagellés | Non toxique | *Spatharis et al., 2009* |
| | *Heterocapsa circularisquama* | Dinoflagellés | Ichthyotoxique | *Spatharis et al., 2009 ;* Intergovernmental Oceanographic Commission |
| | *Karlodinium veneficum* | Dinoflagellés | Ichthyotoxique | *Spatharis et al., 2009 ;* Identifying Harmful marine dinoflagellates |
| | *Scrippsiella Trochoidea* | Dinoflagellés | Non toxique | *Spatharis et al., 2009* |
| | *Ceratium spp.* | Dinoflagellés | - | *Spatharis et al., 2009* |
| | *Dinophysis caudata* | Dinoflagellés | Acide okadaique, Dinophysistoxines, Pectonotoxines (DSP) | *Spatharis et al., 2009 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Ostreopsis ovata* | Dinoflagellés | Toxique pour la faune marine | *Spatharis et al., 2009 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Prorocentrum minitum* | Dinoflagellés | Venerupin (Hépatotoxines) | *Spatharis et al., 2009 ;* Identifying Harmful Marine Dinoflagellates |
| | *Protoperidinium crassipes* | Dinoflagellés | - | *Spatharis et al., 2009* |

# ANNEXE II: Synthèse des différentes etudes menées sur le colmatage des membranes par la MON

A.II. 1 : Synthèse des différentes études sur le colmatage des membranes de la MON

| Système | **Eau traitée** | **Résultats** | **Références** |
|---|---|---|---|
| **MF 0,22µm, PVDF**<br>- **Hydrophobe**<br>- **Hydrophile** | 3 eaux de surfaces Australiennes | -Chute du flux plus conséquent pour-membrane hydrophile qu'une -membrane hydrophobe<br>-Substances humiques ont un fort pouvoir colmatant<br>-Fraction de haut poids moléculaires (> 30kDa) colmate le plus la membrane<br>-Classification du Pouvoir colmatant des différentes fractions :<br>Hydrophile neutres> Acides hydrophobes> Acides transphiliques> Hydrophiles chargés<br>-Types de colmatages : HA (50reversible-50 irreversible), Hydrophiles Neutres (64% irréversible) | Fan *et al.*, 2001 |
| **UF chargée négativement, hydrophobe, polysulfone** | Fraction de substances humiques | -Fraction hydrophile induit une chute significative du flux<br>-Faible rétention du COD<br>-Molécule de hauts poids moléculaire (6,5-22,6kDa) (hydrophobe et hydrophile) sont responsables de la perte majeure du flux | Lin *et al.*, 2000 |
| **NF hydrophile** | Solution MON | -Fraction hydrophobe responsable de la chute majeure du flux | Nilson *et al.* - 1996 |
| **UF hydrophobe chargée** | | Molécules grandes tailles neutres ou basiques plus colmatantes que les substances humiques | Cho *et al.*, 2000 |
| **MF Fibre creuses hydrophybe, polypropylène** | Eau prétraitée par coagulation | -Fraction hydrophile la plus colmatante<br>-Fraction humique et fulvique ont peu d'effets sur le colmatage de la membrane | Caroll *et al.*, 2000 |
| **Membrane basse pression, filtration frontale:**<br>**-PVDF1 (UF immerge, externe-interne, 0,02µm)**<br>**-PVDF2 (MFimmergée, externe-interne, 0,1µm)**<br>**-PES1 (UF, interne-externe, 150-200kDa)**<br>**-PES2 (UF, interne-externe, 100kDa)** | Eau de surface :<br>-White river (Indiana)<br>-Twente Canal (Pays-bas)<br>-Tampa bay (Floride)<br>-Effluent secondaire (Scottdale, Arizona) | -Effluent secondaire provoque le plus de colmatage sur toutes les membranes. Cependant colmatage réversible.<br>-MON allochtone (Tampa bay) produit le moins de colmatage, mais colmatage de type irréversible<br>-Performance entre les membranes PVDF et PES similaires<br>-Colmatage du à certaine fraction et non pas le MON en entier | Huang *et al.*,2007 |
| **Membrane basses pression**<br>**-UF hydrophobe (PES, 100kDa)**<br>**-UF hydrophile (Cellulose, 100kDa)**<br>**-MF hydrophobe (PVDF, 0,22µm)**<br>**-MF hydrophile (Ester de cellulose, 0,22µm)** | Eaux de surface (2 lacs, 2 rivières, France) | -MON comprenant une forte fraction hydrophile induit une chute significative du flux<br>-Taille, forme des molécules, rugosité de la membrane sont des facteurs ayant un fort impact sur la diminution du flux<br>-MF sont plus sujettes au colmatage que UF<br>-Caractère hydrophobe/hydrophile de la membrane ne montre pas de différences sur le colmatage<br>-La rugosité de la membrane semble jouer un rôle important sur le colmatage | Lee *et al.*, 2004 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | -Fractions haut poids moléculaire sont plus retenues avec des membranes hydrophobes<br>-Signature de la matière organique algale : SUVA bas, grande fraction HPI, composés haut poids moléculaire<br>Type de colmatage : UF (gâteau), MF (blocage de pores) | |
| **Membrane basses pression**<br>**-UF hydrophobe (PES, 100kDa)**<br>**-UF hydrophile (Cellulose, 100kDa)**<br>**-MF hydrophobe (PVDF, 0,22µm)**<br>**-MF hydrophile (Ester de cellulose, 0,22µm)** | Eaux de surfaces (Lacs et rivières)<br>Etude du colmatage des membranes entre une souce allochtone et autochtone | -Colloides intra et extra cellulaire causse un colmatage significatif<br>-Protéines et/ou polysaccharides semblent responsables d'une grande partie du colmatage<br>-Type de colmatage UF (plus gâteau), MF plus blocage de pore | Lee *et al.* ,2006 |
| **Membrane basse pression**<br>**-MF (PVDF, hydrophyle, 0,1-0,2µm)**<br>**-MF (PAN, 0,05µm, hydrophile)**<br>**-UF (PES, Hydrophobe, 100kDa)** | Eaux de surface :<br>-Effluent Scottsdale<br>-Whtie river (Indiana)<br>-Tampa Bay (Floride) | -COD: Tampa Bay > Scottsdale>White River<br>-HPI (%DOC) Scottdales>White River>Tampa bay<br>-Réduction significative des flux pour Scottsdale et Tampa Bay quelque soit la membrane<br>-Eaux riches en colloides macromolécules et riches en COD engendrent un fort colmatage | Lee *et al.*, 2005 |
| **Membrane :**<br>**-UF (PA, 8kDa hydrophile, chargée nég.)**<br>**-NF (PA, 0,2kDa, hydrophile, chargée nég.)** | 2 Effluents | -Colloides = composés hydrophiles avec haut poids moléculaire<br>-HPO et TPI ont des caractéristiques des substances humiques<br>-TPI plus petits en taille et plus hydrophiles que HPO<br>-Colloides contiennent plus de polysaccharides que TPI et HPO<br>-Colloides colmate le plus les membranes<br>-Type de colmatage : Colloides =blocage de pore<br>-Principales espèces colmatantes = Polysaccharides, protéines sucres aminés | Jarusutthirak *et al.*, 2002 |
| **UF membrane plane, cellulose, 10kDa, filtration frontale** | Eau de surface riche en micro-algues (*Microcystis sp.*, *Chlorella vulgaris, Chodatella sp.*) | Proportion EPS (substance polymériques extra cellulaire) :<br>*Microcystis.sp. > Chodatella sp.> Chlorella vulgaris*<br>*Teneur en polysaccharides :*<br>*Microcystis sp. > Chlorella vulgaris > Chodatellasp.*<br>*Teneur en Protéines :*<br>*C. Vulgaris > Micorcystis sp.>Chodatella sp.*<br>*Colmatage :*<br>*Microcystis sp. >Chlorella vulgaris>Chodatella sp.*<br>Micro-algues avec un fort taux d'EPS et /ou polysaccharides induit le plus fort colmatage | Chiou *et al.*, 2010 |
| **Membrane basse pression**<br>**-UF (polysulfone, 10 kDa, Fibres creuses)**<br>**-UF (polysulfone, 300kDa, Fibres creuses)**<br>**-MF (polysulfone Fibres creuses, 0,2µm)** | Solution micro-algues (*Alexandrium minutum*, *Heterocapsa triquetra*) en concentration de bloom (30 000 cells/ml) | -Filtration MF (0,2µm) semble plus prometteur pour l'élimination des micro-algues (plus de 99%)<br>-Type de colmatage principalement du à la formation d'un gâteau, donc reversible | Castaing et al,- 2010 |

# ANNEXE III: Synthèse des different procédés de prétraitement mis en oeuvre lors de blooms algaux

A.III.1. : Synthèse des différentes procédés de prétraitement mis en place lors de blooms algaux

| Système | **Conditions** | **Eau traitrée** | **Résultats** | **Réf.** |
|---|---|---|---|---|
| **PAC + $UF_{immergée}$** | Dose(PAC) : 4g/L<br>UF : Fibres creuses PVDF immergée<br>Seuil de coupure : 100kDa (0,01µm)<br>Flux : 10 $L.m^{-2}.h^{-1}$ | Eau de surface<br>Micro-algue : *Microcystis aeroginosa*<br>Concentration : $1,0.10^{8}$-$1,510^{8}$ cells/L | -Elimination totale des micro-algues (avec ou sans PAC)<br>-Amélioration de 10% de la rétention de COD<br>-Cependant peu d'effet sur la rétention des substances hydrophiles à hauts poids moléculaire du COD (Sucres, Polysaccharides, Protéines,…)<br>-Réduction de l'augmentation de la PTM au cours du temps | Zhang *et al.*, 2011 |
| **PAC + $UF_{immergée}$** | Dose (PAC) :10mg/L<br>UF Fibres creuses Acetate de cellulose<br>Interne-Externe<br>Seuil de coupure 100kDa<br>Flux :<br>Surface membranaire : 0,05m² | Solution MON<br>Acide humique (AHA) :3,9mgC/L<br>Acide Tannique (TA) : 3,7mgC/L<br>Matière organique extracellulaire*(EOM) : 4,5mgC/L<br>Matière organique cellule algale (AOM)* : 3,7mgC/L | -Aucun effet du PAC sur le flux<br>-Augmentation de la rétention d'Acide humique, substances organiques algales hydrophobes<br>-Aucun effet sur la fraction hydrophile (polysaccharides, protéines)<br>-Limitation du colmatage irréversible des membranes => limitation d'utilisation d'agent chimique pour le nettoyage | Campinas *et al.*, 2010 |
| **Agent Chimique + MF** | Agents chimiques :<br>-$Al_2(SO_4)_3$ (Concentration 0,50-0,62 mg/L)<br>- $O_3$ (Concentration : 0,25 – 1,46mg/L)<br>MF :<br>-Ester de cellulose, 0,45µm<br>-PVDF, 0,45µm<br>Surface membranaire : 50,26cm² | -Eau de surface riche en micro-algue (*Chlorella vulgaris*)<br>Concentration : 15-250mg/L<br>-Eau de surface riche en algue (*Chlorella vulgaris*) conditionnée chimiquement<br>Dépôt à la membrane : 19,62g/m²<br>-Eau naturelle de surface | -Augmentation de la résistance de colmatage de façon exponentielle en fonction de la concentration en algue<br>-Résistance indépendante du matériau de la membrane<br>-Utilisation d'aluminium et d'ozone efficace dans la limitation du biocolmatage (réduction de la résistance colmatante)<br>-Réduction de la résistance de colmatage de plus de 70% pour l'aluminium, plus de 50% pour l'ozone | Babel *et al.*, 2011 |
| **MF** | MF : Fibres creuses immergées Polysulfone<br>Seuil de coupure : 0,2µm<br>Filtration frontale, Externe-Interne<br>Durée filtration : 3h<br>Surface membranaire : 0,37m² | Eau de mer<br>3 Solutions de microalgues *P.lima, A.minutum, H.triquetra*<br>Concentration (de bloom) : 1 000-30 000 cells/ml | - 99% de rétention de micro-algue<br>-Rétention COD <50%<br>-Plus la teneur en COD et la taille des particules sont grandes plus le colmatage est fort.<br>-Colmatage type blocage de pore survient au début de la filtration, ensuite colmatage type gâteau<br>-COD principalement attribué aux polysaccharides excrétés des micro-algues | Castaing *et al.*, 2011 |
| **Chlore + MF** | Dose Chlore : 2mg/L<br>MF : fibres creuses polysulfone<br>Seuil de coupure : 2-3µm<br>Filtration frontale et tangentielle | Eau de mer<br>Microalgue :<br>-*Prorocentrum micans* : 1 000-50 000 cells/ml<br>-*Thalassiosira sp.* : 1 000-100 000 cells /ml | -*P.micans* cause plus de colmatage que *T.sp*. dus aux produits solubles excrétés<br>-Addition de Chlore efficace sur le colmatage de la membrane en termes d'augmentation de durée de filtration | Kim *et al.*, 2005 |
| **Permanganate/Chlore + UF** | UF : Fibres creuses polychlorure de vinyl (PVC) | Eau de réservoir | -Dose optimale : Permanganate/Chlore (0,5/1,0 mg/L) | Liang *et al.*, 2008 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Seuil de coupure 80 kDa<br>Surface membranaire : 48m²<br>Filtration tangentielle, Interne-Externe<br>Coagulant : $AlCl_3$ dose (5mg/L)<br>Chlore : 0,5-2,0mg/L<br>Permanganate : 0,5-1,0mg/L | Microalgue : 6,9-12,3.$10^4$ cells/ml | -Elimination de 30% de COD après filtration (8% filtration seule)<br>-Réduction de l'augmentation de la PTM au cours de la filtration | |
| **Ultrason + Coagulation** | Ultrason : 40kHz, 60W, pendant 15s<br>Coagulant : $FeCl_3$ (10mg/L) | Eau de rivière<br>Microalgue : 3,110$^7$cells/l (algue dominante *Microcystis*) | -Augmentation de 12,4% d'élimination de microalgues en présence d'ultrason (83,5% contre 71,1)<br>- Augmentation de 8,1% d'élimination de COT en présence d'ultrason (16,3% contre 8,2%) | Liang *et al.*, 2009 |
| **Ozone et Permanganate + coagulation** | Ozone : 1-7mg/L<br>Permanganate : 0,5-1,75mg/L<br>Coagulant : $Al_2O_3$ : 52,5 mg/L | Eau de lac :<br>Cyanobactérie : *Chodatella sp.* (4.$10^7$cells/ml) | -Coagulation sans préoxidation : 84 % d'élimination de microalgue<br>-Dose optimale pour $O_3$ :1mg/L, 91% d'élimination de microalgue<br>-Dose optimale pour $MnO_4^-$ : 1,25mg/L, 98% d'élimination de micro-algue<br>-Meilleure élimination avec le permanganate | Chen *et al.*, 2009 |
| **Electro-coagulation-Flottation** | Electrode : Fer, Aluminium<br>Recherche de l'intensité optimale pour les électrodes | Eau de surface<br>Microalgue : *Microcystis aeruginosa* (1,2-1,4.$10^9$cells/L | -Traitement plus efficace avec des électrodes en aluminium qu'en fer.<br>-Paramètres optimaux : Intensité 1mA/cm², pH=4-7, température= 18-36°C<br>-Elimination 100% de micro-algues | Gao *et al.*, 2010 |
| **Chlore + Electro-coagulation-Flottation** | Electrode : aluminium<br>pH : 7<br>Chlore : 0-8 mM | Eau de surface<br>Microalgue : *Microcystis aeruginosa* (1-1,5.$10^9$cells/L | -Le chlore augmente l'élimination de microalgue<br>-Dose optimale : 5mM avec 90% d'élimination après 15min de traitement<br>-Cl- accentue la formation de $Al^{3+}$ dans le réacteur (et donc la dose de coagulant) | Gao *et al.*, 2010 |

# ANNEXE IV: Précodure de nettoyage de la membrane d'ultrafiltration

1) Nettoyage basique
   - Placer 20 L d'eau osmosée dans la cuve d'alimentation de l'installation. Dissoudre 80g de NaOH (pH=13) dans les 20 L d'eau. Avec un thermostat, porter la solution de NaOH à 40°C.
   - Faire circuler la solution de NaOH dans l'installation avec un flux de perméat de 50 LMH, pendant 30 minutes avec des rétro-lavages toutes les 10 minutes pendant 60 secondes à un flux de 160 LMH.
   - Ouvrir brièvement, une par une, toutes les vannes de amnière à nettoyer toutes les canalisations de l'installation.
   - Laisser tremper le système pendant 30 minutes, en faisant des rétro-lavages toutes les 10 minutes pendant 60 secondes à un flux de 160 LMH.
   - Faire circuler de nouveau la solution de NaOH avec un flux de perméat de 50 LMH pendant 30 minutes, avec des rétro-lavages toutes les 10 minutes, pendant 60 secondes à un flux de 160 LMH
   - Vider entièrement l'installation de la solution de NaOH
2) Rinçage à l'eau osmosée
   - Remplir la cuve d'alimentation d'eau osmosée (30 L)
   - Faire circuler de l'eau osmosée avec un flux de perméat de 50 LMH pendant 30 minutes avec des rétro-lavages toutes les 10 minutes, pendant 60 secondes à un flux de 160 LMH.
   - Vider entièrement l'installation.
3) Nettoyage à l'acide citrique.

   Les mêmes étapes que pour le nettoyage basique sont réalisés avec une solution d'acide citrique (500 g dans 10 Ld'eau osmosée ; pH≈ 2)

4) Rinçage à l'eau osmosée

   Le rinçage effectué est identique au rinçage après le nettoyage basique (2))

Après détermination de la perméabilité, si la perméabilité d'avant expérience n'est pas retrouver à 90%, alors un nouveau cycle de nettoyage (Basique + Rinçage + Acide + Rinçage) est réalisé et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une perméabilité à 90 % celle d'avant expérience.

# ANNEXE V : Protocole d'ultilisation du logicile ROSA™

Le fonctionnement de ROSA™ se déroule en cinq étapes successives.

- *Mise en place du projet : « Project Information »*

La boîte de dialogue générale nommée « Project Information » permet de renseigner sur les informations du projet avec sa description, les unités utilisées (système anglo-saxon ou international) et le type de soluté à filtrer par la membrane d'osmose (généralement NaCl). Nous pouvons remarquer que dans un même fichier il est possible de créer plusieurs projets différents.

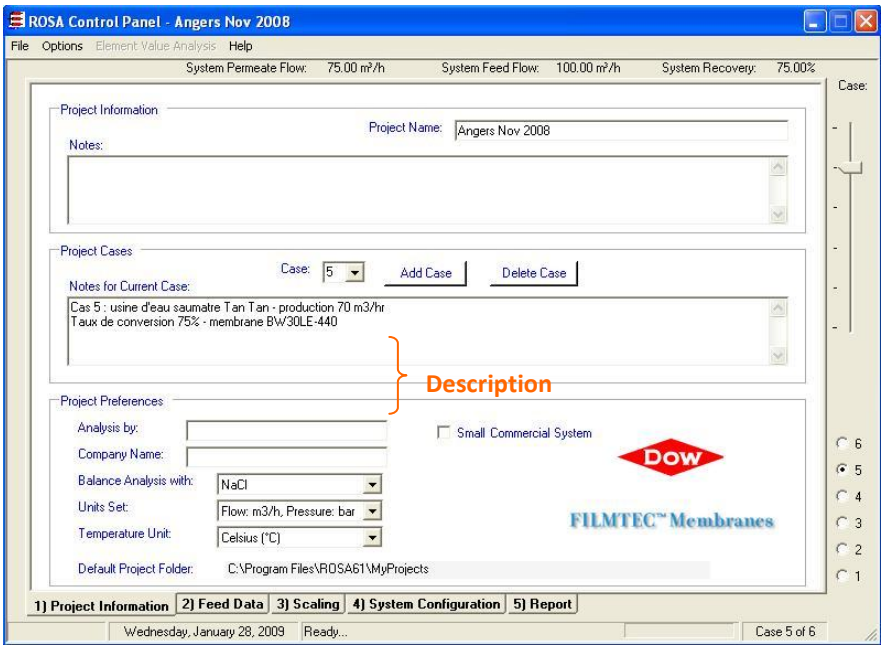



**Figure 1 : Mise en place du projet (ROSA)**

- *Caractéristiques de l'eau brute : « Feed Data »*

La seconde boîte de dialogue « Feed Data » renseigne sur la composition ionique, la température, le pH et le SDI de l'eau à traiter.

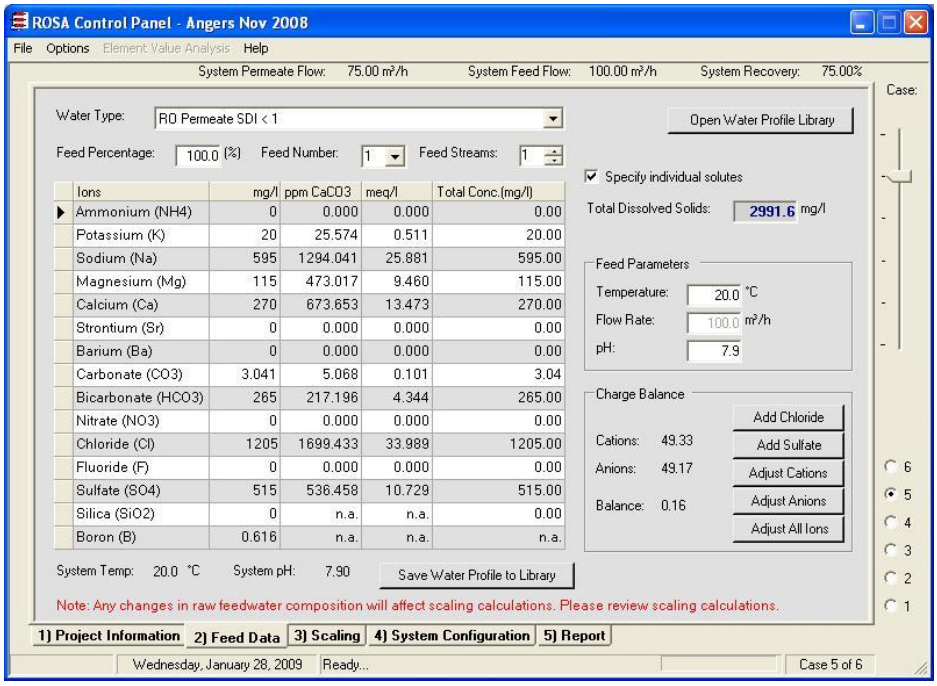

ROSA Control Panel - Angers Nov 2008
File Options Element Value Analysis Help
System Permeate Flow: 75.00 m³/h System Feed Flow: 100.00 m³/h System Recovery: 75.00%
Water Type: RO Permeate SDI < 1
Open Water Profile Library
Feed Percentage: 100.0 (%) Feed Number: 1 Feed Streams: 1
Specify individual solutes
Total Dissolved Solids: 2991.6 mg/l
Feed Parameters
Temperature: 20.0 °C
Flow Rate: 100.0 m³/h
pH: 7.9
Charge Balance
Cations: 49.33
Anions: 49.17
Balance: 0.16
Add Chloride
Add Sulfate
Adjust Cations
Adjust Anions
Adjust All Ions
Case:
Ions | mg/l | ppm CaCO3 | meq/l | Total Conc.(mg/l)
Ammonium (NH4) 0 0.000 0.000 0.00
Potassium (K) 20 25.574 0.511 20.00
Sodium (Na) 595 1294.041 25.881 595.00
Magnesium (Mg) 115 473.017 9.460 115.00
Calcium (Ca) 270 673.653 13.473 270.00
Strontium (Sr) 0 0.000 0.000 0.00
Barium (Ba) 0 0.000 0.000 0.00
Carbonate (CO3) 3.041 5.068 0.101 3.04
Bicarbonate (HCO3) 265 217.196 4.344 265.00
Nitrate (NO3) 0 0.000 0.000 0.00
Chloride (Cl) 1205 1699.433 33.989 1205.00
Fluoride (F) 0 0.000 0.000 0.00
Sulfate (SO4) 515 536.458 10.729 515.00
Silica (SiO2) 0 n.a. n.a. 0.00
Boron (B) 0.616 n.a. n.a. n.a.
System Temp: 20.0 °C System pH: 7.90
Save Water Profile to Library
Note: Any changes in raw feedwater composition will affect scaling calculations. Please review scaling calculations.
1) Project Information 2) Feed Data 3) Scaling 4) System Configuration 5) Report
Wednesday, January 28, 2009 Ready... Case 5 of 6

**Figure 2 : Caractéristiques de l'eau brute (ROSA™)**

- *Configuration du système : « System Configuration »*

Dans la boîte dialogue « System configuration », l'utilisateur doit choisir le type de membranes (NF ou OI), le nombre de modules par tube de pression et donc calculer le nombre de tubes de pression nécessaires pour répondre au débit fixé par le cahier des charges. Il doit fixer le taux de conversion souhaité ainsi que le nombre de tube de pression et/ou d'étages en prenant en compte ou non la recirculation du perméat ou du concentrat

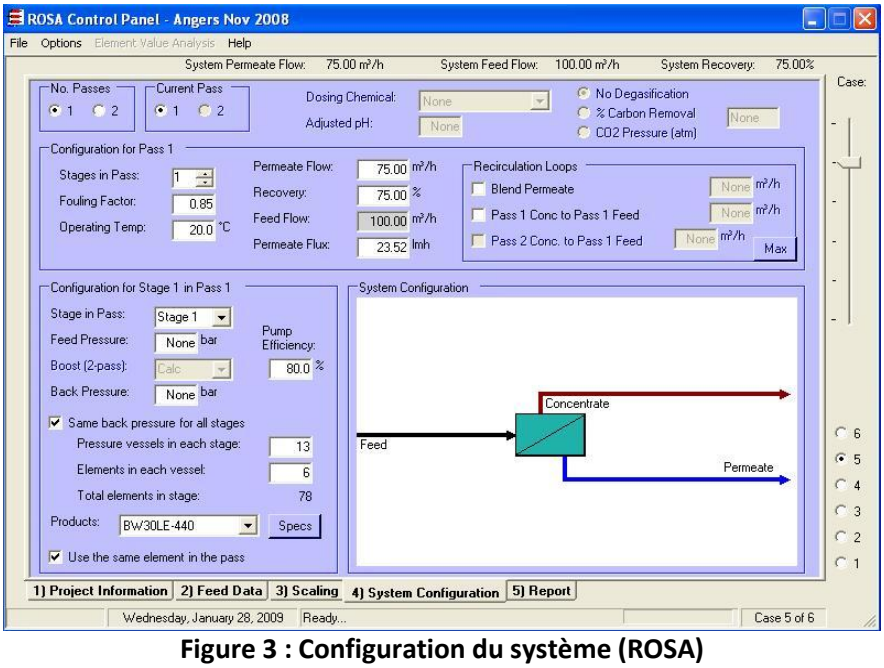

ROSA Control Panel - Angers Nov 2008
File Options Element Value Analysis Help
System Permeate Flow: 75.00 m³/h System Feed Flow: 100.00 m³/h System Recovery: 75.00%
No. Passes 1 2
Current Pass 1 2
Dosing Chemical: None
Adjusted pH: None
No Degasification
% Carbon Removal None
CO2 Pressure (atm)
Configuration for Pass 1
Stages in Pass: 1
Fouling Factor: 0.85
Operating Temp: 20.0 °C
Permeate Flow: 75.00 m³/h
Recovery: 75.00 %
Feed Flow: 100.00 m³/h
Permeate Flux: 23.52 lmh
Recirculation Loops
Blend Permeate None m³/h
Pass 1 Conc to Pass 1 Feed None m³/h
Pass 2 Conc. to Pass 1 Feed None m³/h
Max
Configuration for Stage 1 in Pass 1
Stage in Pass: Stage 1
Feed Pressure: None bar
Boost (2-pass): Calc
Back Pressure: None bar
Pump Efficiency: 80.0 %
Same back pressure for all stages
Pressure vessels in each stage: 13
Elements in each vessel: 6
Total elements in stage: 78
Products: BW30LE-440
Specs
Use the same element in the pass
System Configuration
Concentrate
Feed
Permeate
Case:
1) Project Information 2) Feed Data 3) Scaling 4) System Configuration 5) Report
Wednesday, January 28, 2009 Ready... Case 5 of 6

**Figure 3 : Configuration du système (ROSA)**

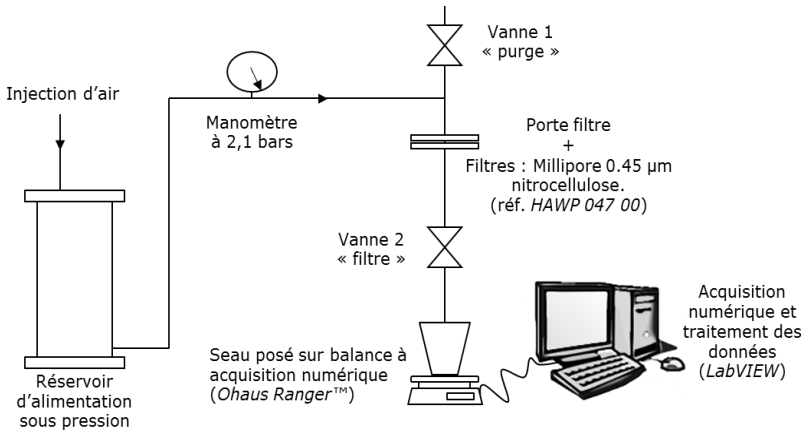
- *Rapport : « System Design Overview »*

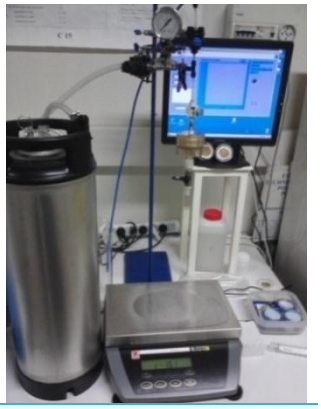
Cette étape contient les résultats de la simulation paramétrée aux étapes précédentes. C'est un rapport assez sommaire qui propose une vue globale de l'unité de dessalement avec ses paramètres importants (TDS entrée/sortie, Taux de conversion, Pression, SDI, Température…).

- *Rapport détaillé : « Detailed Report »*

Le rapport détaillé comprend un bilan très détaillé des entrées et des sorties au niveau de l'installation d'osmose inverse (pressions, débits, flux, paramètres physico-chimiques et consommations énergétiques). De plus, c'est à ce niveau du bilan que ROSA émet des avertissements pour des problèmes dus au dimensionnement, « Design Warnings », et des problèmes concernant les limites de solubilité « Solubility Warnings ».

# ANNEXE VI : Protocole de mesure de SDI



AVII.1: a) Schéma du dispositif de mesure du SDI ; b) Photo du banc de mesure du laboratoire

Les mesures de SDI se font suivant le protocole suivant (norme ASTM D-4189-95) :

1. Remplir le réservoir avec l'eau de mer préfiltrée à 1µm.
2. Installer un filtre (Amicon 0,45 µm ; 47 mm), ouvrir la vanne 1 et fermer la vanne 2. Régler la pression (via l'injection d'air comprimé) à un débit moyen afin de purger le système de son air. « Tapoter » le porte filtre si besoin pour évacuer les éventuelles bulles d'air.
3. Changer de filtre en veillant à ce qu'un « goutte à goutte » sorte de l'alimentation du filtre (ceci permet d'empêcher l'accumulation de bulles d'air à ce niveau).
4. Fermer la vanne 1. Ajuster la pression à 2,1 bar grâce à l'air comprimé.
5. Ouvrir rapidement la vanne 2 en démarrant l'acquisition sur l'ordinateur en même temps. Réajuster la pression à 2,1 bar si besoin. L'acquisition mesure la masse sur la balance toutes les secondes jusqu'à épuisement de l'eau de l'alimentation ou jusqu'à un temps souhaité. Dans ce cas, le temps d'acquisition souhaité est entré comme consigne dans l'ordinateur.
6. Une fois tous les temps de pesée collectés, le calcul du SDI se fait en utilisant la formule (1), moyennant des petites conversions de calcul et via un programme établi par un doctorant du laboratoire (Castaing, 2011).

$$SDI = \frac{100\left(1 - {}^{t_i}/_{t_f}\right)}{t_T}$$

*Équation 39*

avec :

$t_i$ : le temps initial pour filtrer 500ml [s]

$t_f$ : le temps final pour filtrer 500ml [s]

$t_T$ : la durée du test [min]

# Valorisation scientifique

## Publication dans des revues d'audience internationales à comité de lecture ou articles sélectionés dans des ouvrages de synthèse

- **Plantier S.**, Castaing J.-B., Sabiri N.-E., Massé A., Jaouen P. et Pontié M. (2013). Performance of a sand filter in removal of algal bloom for SWRO pre-treatment, *Desalination and Water treatment*, 51, 1836-1846

- Pontié M., Derauw J.-S., **Plantier S.**, Edouard L. et Bailly L. (2013). Seawater desalination : nanofiltration- a substitute for reverse osmosis ?, Desalination and Water treatment, 51,485-495

## Communications à des congrès internationaux à comité de sélection et actes publiés

- **Plantier S.**, Castaing J.-B., Sabiri N.-E.,Massé A. Jaouen P. et Pontié M.. *Performance of sand filter in removal of algal bloom for SWRO pretreatment*, Desalination for the environment clean water and energy, Barcelone, Espagne, 23-26 Avril 2012, COMMUNICATION ORALE

- **Plantier S.**, Massé A., Sabiri N.-E., Jaouen P. et Pontié M.. Determination of critical conditions using UF hollow fibers as SWRO pretreatment in order to investigate fouling mechanism during an algal bloom event, 1st International Conference on Desalination using membrane technology, Sitges, Espagne, 7-10 Avril 2013, COMMUNICATION ORALE

## Communications à des congrès nationaux à comité de sélection et actes publiés

- **Plantier S.**, Massé A., Sabiri N.-E., Jaouen P. et Pontié M.. *Procédés de prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse en forte présence de phytoplancton,* Journées d'étude sur l'adhésion 2011, Trégastel, France, 18-23 Septembre 2011, POSTER

- **Plantier S.**, Massé A., Sabiri N.-E., Jaouen P. et Pontié M.. *Procédés de prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse en forte présence de phytoplancton,* Société Française Génie des Procédés 2011, Lille, France, 29 Novembre – 01 Décembre 2011, POSTER

JADH-2011 - 21-23 Septembre – Trégastel

# Procédé de Prétraitement d'Eau de Mer Avant Osmose Inverse en Présence de Phytoplancton

Plantier S., Massé A., Sabiri N.-E., Jaouen P., Pontié M.

GEPEA UMR-CNRS 6144, CRTT 37 bd de l'université, 44602 Saint-Nazaire

Contact : severine.plantier@univ-nantes.fr

GEPEA Environnement · Energie Agroalimentaire · Mer

Site web : www.gepea.fr

## Contexte :

Le dessalement d'eau de mer par osmose inverse est une alternative de plus en plus utilisée pour accéder à de l'eau destinée à la consommation humaine dans les régions arides. Ce marché en plein essor doit faire face à une nouvelle difficulté; l'apparition de plus en plus fréquente de blooms algaux (forte concentration en micro-algues > $10^6$ cellules/l).

La prolifération massive de ces micro-algues entraine une augmentation des matières organiques naturelles (MON)[1] et augmente le colmatage des membranes en réduisant l'efficacité des systèmes de prétraitement.

## Objectifs des recherches:

**Mise au point de procédés de prétraitement d'eau de mer avant osmose inverse en forte présence de phytoplancton (bloom)**

Compréhension des mécanismes de biocolmatage
(Cinétique de développement, composés colmatants, structure des dépôts)

Usine de dessalement par OI – Ashkelon, Israël

## Méthodologie:

**1) « Reconstitution » d'un bloom algal ⇒ Sélection d'une micro-algue et mise en culture**

*Alexandrium minutum* [2]:

- Fréquemment rencontrée au niveau de usines de dessalement
- Majoritairement présente sous forme de blooms
- Concentration bloom $10^3$-$10^6$ cells/L

*Alexandrium minutum*
(L: 15-30µm; l: 13-24µm)

*Inconvénient:* toxique, produit des substances paralysantes

*Recherche d'une algue « leurre »*

*Scrippsiella trochoidea*

- Non toxique
- L: 23-37µm; l: 19-30µm
- Concentration bloom: $10^6$ cellules/L
- Apparait autour des usines de dessalement

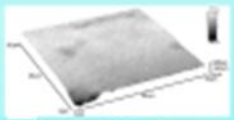
*Scrippsiella trochoidea*
( L: 23-37µm; l: 19-30µm)

**2) Etude des mécanismes de (bio)colmatage** lors des procédés de prétraitement: Filtrations sur sable et membranaire

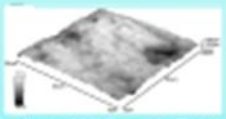
- Cinétique de colmatage
- Nature des composés colmatants
- Structure des dépôts

via des outils:

- de prédiction du colmatage par des indicateurs de colmatage : SDI, MFI
- d'autopsie membranaire [3]: MEB, AFM, Mesure d'angle de contact, Potentiel Zêta, ATR-FTIR, ...

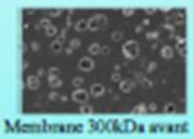


Membrane 300kDa avant filtration



Membrane 300kDa après filtration de l'algue *H.triquetra*

**AFM [4]**



Membrane 300kDa avant filtration

Membrane 300kDa après filtration de l'algue *H.triquetra*

**MEB [4]**

1] Imekkot V. Brockmann U., *et al.* (1981). Dissolved free and combined carbohydrates durong a phytoplankton bloom in the northern north sea., *Marine Ecology - Progress Series*, 4, 99-305

2] Caron D., Garneau M.-E., *et al.* (2010). Harmful algae and their potential impacts on desalination operations off southern California, *Water research*, *44*, *385-416*

3] Pontié M., Rapenne S., *et al.* (2005). Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review, *Desalination*, 181, 75-90

4] Castaing J.-B., Massé A., *et al.* (2010). Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae, *Desalination*, 253, 71-77

SFGP-2011 – 29 Nov-1er Dec 2011 – Lille

# Procédé de Prétraitement d'Eau de Mer Avant Osmose Inverse en Présence de Phytoplancton

Plantier S.*, Maxé A., Sabiri N.-E., Jaouen P., Pontié M.*

LUNAM Université, Université de Nantes et Angers, Laboratoire GEPEA CNRS 6144, 37 Bd de l'Université, BP 406, 44602 Saint-Nazaire Cédex, France

*Contacts: severine.plantier@univ-nantes.fr ou maxime.pontie@univ-angers.fr

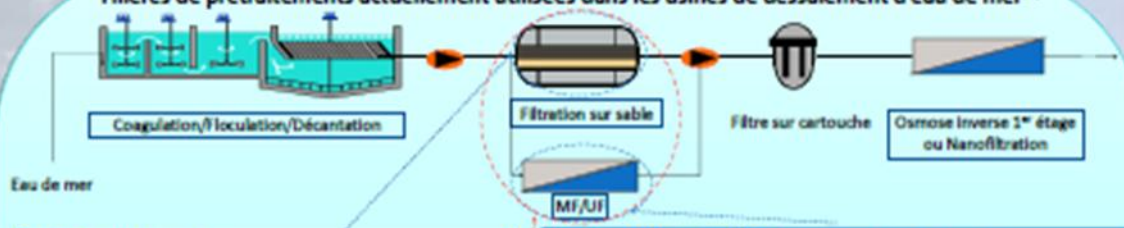
GEPEA – Environnement • Energie Agro-alimentaire • Mer

Site web : www.gepea.fr

Le dessalement d'eau de mer par osmose inverse est une alternative de plus en plus utilisée pour accéder à de l'eau destinée à la consommation humaine à partir d'eau de mer. Ce marché en plein essor doit faire face à une nouvelle difficulté; l'apparition de plus en plus fréquente d'efflorescences algales (concentration en micro-algues supérieure à $10^6$ cellules/L). Cette prolifération de micro-algues dans l'eau de mer entraîne une augmentation des matières organiques naturelles (MON)[1] favorisant alors le (bio)colmatage des membranes et réduisant l'efficacité des prétraitements.

Evolution de la capacité mondiale des usines de dessalement - Maxsel 2006, IDA 2010

## Filières de prétraitements actuellement utilisées dans les usines de dessalement d'eau de mer[2]



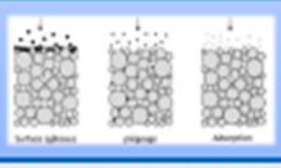

**Filtres à sable bicouche:**

Nombre de filtres (en parallèles): 8 à 16
Largeur filtre: 3 à 6 m
Profondeur filtre: 4,5 à 7,5 m
Vitesse de filtration gravitaire: 8 - 15 m.h$^{-1}$

**Milieu:** Anthracite: Profondeur 1,5 à 1,8 m
Ø du grain: 0,8 à 2 mm
Sable: Profondeur: 1 à 2 m
Ø du grain: 0,5 mm

| Usine | Système de prétraitement | Vitesse (m.h$^{-1}$) |
|---|---|---|
| Ifen Foxby, Ellbrutor, Royaume (1 400 m$^3$/j) | Filtres bicouches (sable, anthracite) sous pression (1 étage) | 11 |
| Alkelaan, Israël (125 000 m$^3$/j) | Filtres bicouches (sable, anthracite) gravitaires (1 étage) | 8 |
| Fujairah, Emirats arabes unis (170 000 m$^3$/j) | Filtre bicouches gravitaires (1 étage) | 8,3 |
| Kwinana, Perth, Australie (140 000 m$^3$/j) | Filtres bicouches sous pression (1 étage) | 14 |
| Carboneras, Royaume (120 000 m$^3$/j) | Filtres bicouches sous pression (1 étage) | 12 |

Type de colmatage[3]:




**Membranes ultra, micro-filtration**

**Matériaux:** Polyéthersulfone (PES)
Polypropylene (PP)
Polyfluorure de vinylidène (PVDF)
Polysulfone (PS)

**Géométrie:** Fibre creuse
Tubulaire
Spiralé

**Flux de filtration:** 50 - 100 L.m$^{-2}$.h$^{-1}$

**Mode:** Frontal
Tangentiel
Interne-Externe
Externe- interne

**Fournisseurs:** Norit X-flow;
Zenon;
Memcor (Siemens)
Nitto Denko
Pall Corporation (...)

| Usine | Système de prétraitement | Fournisseurs | Flux (L.m$^{-2}$.h$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| Fukuoka, Japon (50 000 m$^3$/j) | Membrane UF sous pression (Module spiralé, rétrolavable) | Nitto Denko | 60 à 80 |
| Kindasa, Arabie Saoudite (50 000 m$^3$/j) | Filtres à sable sous pression + Membrane UF sous pression (Fibres creuses) | Hydranautics (Nitto denko) | 80 à 100 |
| Palm Jumeirah, Emirats Arabes unis (60 000 m$^3$/j) | Membrane UF sous pression (Fibres creuses) | Norit X flow | 60 à 80 |
| Cekmeçe Kuzul Mill, Turquie (8 760 m$^3$/j) | Membrane UF sous pression (Fibres creuses) | Norit X flow | 50 à 80 |
| Ad Dur, Bahreïn (40 000 m$^3$/j) | Membrane UF sous pression (Module spiralé, rétro-lavable) | Nitto Denko | - |

Type de colmatage[3]:

**Non rétention totale de la matière organique dissoute (MOD), responsable majeur du (bio)colmatage de la membrane d'osmose inverse (OI) dont 85% de la MOD provient du phytoplancton [1]**

Présence d'une efflorescence ⇒ Augmentation significative de la MOD dans l'eau de mer , présence de polysaccharides (substances excrétées par les micro-algues)
Augmentation du colmatage de l'OI
Réduction des performances des prétraitements et de la qualité d'eau produite

## Mise au point d'un procédé de prétraitement d'eau de mer avant osmose inverse en forte présence de phytoplancton (efflorescence)

- Etude des performances des procédés de prétraitement sur: une eau de mer artificielle chargée en micro-algues , pendant une longue durée, dans des conditions parfaitement contrôlées

via l' étude et la compréhension des mécanismes du [bio]colmatage [3] (Cinétique de développement, composés colmatants, structure des dépôts)

[1] Henkel V. Strohmeier U., et al. (1981). Dissolved free and combined carbohydrate during a phytoplankton bloom in the northern north sea., Marine Ecology - Progress Series, 4, 299-305
[2] Voutchkov N. (2010). Seawater pretreatment, Hangkok, Edition: Water treatment membrane, 175p
[3] McDowall-Boyer L., Hunt J., et al. (1986). Particle transport through porous media ,Water Resour Res., 22 , 1901-1921
[4] Aimar P., et al. (2010). Filtration membranaire (OI, NF, UF). Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité, Techniques de l'Ingénieur, J2790

Remerciements : Jack LEGRAND pour la

**Résumé**

Dans les usines de dessalement d'eau de mer par osmose inverse (OI), l'apparition d'efflorescences algales entraîne des dysfonctionnements des étapes du prétraitement et notamment de l'ultrafiltration (UF) : colmatage rapide des membranes et détérioration de la qualité du perméat.

L'objectif de ce travail de thèse est dans un premier temps de comprendre les mécanismes de colmatage et de rétention des membranes d'UF pour ensuite proposer une filière d'avenir de prétraitements lors de blooms algaux dans la ressource d'eau de mer.

Une unité d'UF frontale, équipée de membranes fibres creuses en PVDF a été utilisée à flux constant et en mode externe-interne. Trois eaux de mer spécifiquement préparées pour l'étude ont été ultrafiltrées, une sans micro-algues, une enrichie en culture d'*H.triquetra* et une enrichie en surnageant de culture d'*H.triquetra.* Les deux dernières eaux entraînent un sévère colmatage de la membrane d'UF. Pour limiter ce colmatage, deux filtres à sable (FAS), monocouche et bicouche, ont été placés en amont de l'UF. Il ressort que la filtration granulaire bicouche améliore légèrement les performances de l'UF. Les mécanismes de rétention dans les filtres granulaires ont aussi été étudiés. La teneur en matières organiques dissoutes reste importante dans toutes les eaux produites (2,3-5,7 $mg_C/L$). Enfin, l'étude préliminaire d'une étape de nanofiltration comme post-traitement de l'UF et en remplacement d'un 1$^{er}$ étage d'OI a permis à la fois d'abattre 99% de la matière organique mais aussi de dessaler partiellement l'eau de mer (60%) pour des gains d'énergie et de taux de conversion très appréciables dans un contexte très concurrentiel où chaque innovation fait la différence pour l'attribution des marchés du dessalement qui sont des marchés dont la croissance est à 2 chiffres.

La filière de prétraitement d'eau de mer proposée, associant FAS–UF–NF, devrait, dans des conditions optimales, faire face efficacement aux efflorescences algales.

Mots Clés : Filtre à sable, Ultrafiltration, Nanofiltration, Prétraitement d'eau de mer, Efflorescences algales, Dessalement, Matières organiques, Mécanismes de colmatage.

**Abstract**

In Seawater reverse osmosis desalination plants, during algal bloom, pretreatment such as ultrafiltration (UF), has to deal with algal blooms which enhance drastically fouling on the membrane and provide a poor water quality to reverse osmosis system.

The aim of this work is firstly to better understand fouling mechanisms of the UF membrane and then to developa specific algal bloom pretreatment strategy.

A dead-end UF unit with PVDF hollow fibres membranes were used in outside-inside configuration at constant flux. Three suspensions were specifically reconstituted for these experiments; synthetic seawater (SSW) without microalgae, SSW enriched with *Heterocapsa triquetra* culture (15,000 ± 2,000 cells/mL) and SSW enriched with *Heterocapsa triquetra* culture supernatant. In order to prevent severe fouling from UF membrane, a single media filter and a dual media filter (DMF) were put upstream the UF membrane and compared. DMF reduced slightly fouling on the UF membrane. Micro-algae transport behaviour was investigated for both filters. However the amount of dissolved organic matter remained significant in all filtered waters (2.3-5.7 $mg_C/L$). Also, nanofiltration (NF) was performed as seawater post-treatment after UF and to replace 1$^{st}$ stage RO usually used Nanofiltration could removed 99% of organic matters and also 60% of salt with good profits in terms of energy and flow yield ratio.

An improved integrated DMF-UF-NF system could be an interesting algal bloom pretreatment strategy for the future.

Keywords: Dual media filter, Ultrafiltration, Nanofiltration, Seawater pretreatment, Algal blooms, Reverse osmosis, organic matters, membrane fouling mechanisms.

Discipline : Sciences de l'Ingénieur